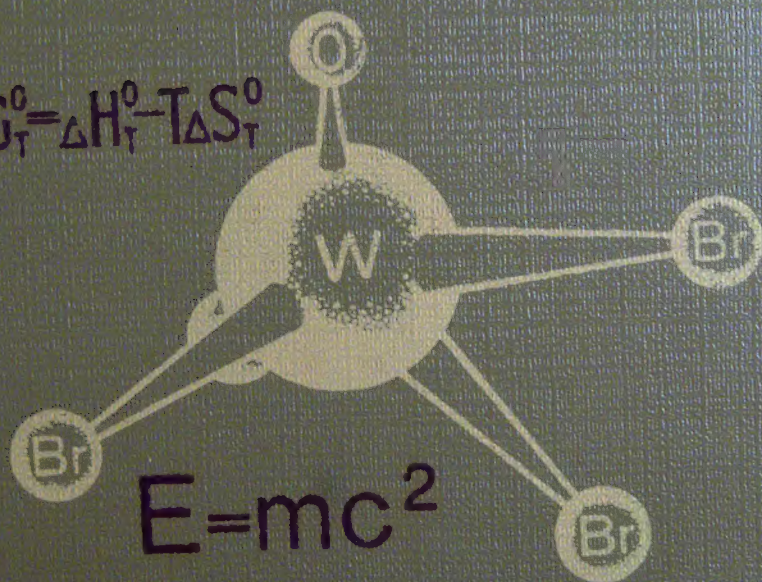
Г. І. Новікаў І. М. Жарскі

Асновы агульнай хіміі

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_T^0 - T\Delta S_T^0$$



$$E = mc^2$$

ПЕРЫЯДЫЧНАЯ СІСТЭМА ХІМІЧНЫХ

ПЕРЫЯДЫ	РАДЫ	ГРУПЫ I	II	III	IV	V
1	I	H 1 1,00794 $1s^1$ 1 ВАДАРОД				
2	II	Li 3 $6,94_1$ $2s^1$ 1 2 ЛІТЫЙ	Be 4 9,01218 $2s^2$ 2 2 БЕРЫЛІЙ	5 B 10,81 3 2 $2p^1$ БОР	6 C 12,011 4 2 $2p^2$ ВУГЛЯРОД	7 N 14,0067 5 2 $2p^3$ АЗОТ
3	III	Na 11 22,98977 $3s^1$ 1 8 2 НАТРЫЙ	Mg 12 24,305 $3s^2$ 2 8 2 МАГНІЙ	13 Al 26,98154 3 8 2 $3p^1$ АЛЮМІНІЙ	14 Si $28,085_5$ 4 8 2 $3p^2$ КРЭМНІЙ	15 P 30,97376 5 8 2 $3p^3$ ФОСФАР
4	IV	K 19 $39,098_3$ $4s^1$ 1 8 8 2 КАЛІЙ	Ca 20 40,08 $4s^2$ 2 8 8 2 КАЛЬЦЫЙ	Sc 21 44,9559 $3d^14s^2$ 2 9 8 2 СКАНДЫЙ	Ti 22 47,90 $3d^24s^2$ 2 10 8 2 ТЫТАН	V 23 50,9415 $3d^34s^2$ 2 11 8 2 ВАНАДЫЙ
	V	29 Cu $63,54_6$ 1 18 8 2 $3d^{10}4s^1$ МЕДЗЬ	30 Zn 65,38 2 18 8 2 $4s^2$ ЦЫНК	31 Ga 69,72 3 18 8 2 $4p^1$ ГАЛІЙ	32 Ge $72,5_9$ 4 18 8 2 $4p^2$ ГЕРМАНІЙ	33 As 74,9216 5 18 8 2 $4p^3$ МЫШ'ЯК
5	VI	Rb 37 $85,467_8$ $5s^1$ 1 8 18 8 2 РУБІДЫЙ	Sr 38 87,62 $5s^2$ 2 8 18 8 2 СТРОНЦЫЙ	Y 39 88,9059 $4d^15s^2$ 2 9 18 8 2 ІТРЫЙ	Zr 40 91,22 $4d^25s^2$ 2 10 18 8 2 ЦЫРКОНІЙ	Nb 41 92,9064 $4d^45s^1$ 1 12 18 8 2 НІОБІЙ
	VII	47 Ag 107,8682 1 18 18 8 2 $5s^1$ СЕРАБРО	48 Cd 112,41 2 18 18 8 2 $5s^2$ КАДМІЙ	49 In 114,82 3 18 18 8 2 $5p^1$ ІНДЫЙ	50 Sn $118,6_9$ 4 18 18 8 2 $5p^2$ ВОЛАВА	51 Sb $121,7_5$ 5 18 18 8 2 $5p^3$ СУРМА
6	VIII	Cs 55 132,9054 $6s^1$ 1 8 18 18 8 2 ЦЭЗІЙ	Ba 56 137,33 $6s^2$ 2 8 18 18 8 2 БАРЫЙ	57 La-Lu 71 *	Hf 72 $178,4_9$ $5d^26s^2$ 2 10 32 18 8 2 ГАФНІЙ	Ta 73 $180,947_9$ $5d^36s^2$ 2 11 32 18 8 2 ТАНТАЛ
	IX	79 Au 196,9665 1 18 32 18 8 2 $5d^{10}6s^1$ ЗОЛАТА	80 Hg $200,5_9$ 2 18 32 18 8 2 $6s^2$ РТУЦЬ	81 Tl $204,3_7$ 3 18 32 18 8 2 $6p^1$ ТАЛІЙ	82 Pb 207,2 4 18 32 18 8 2 $6p^2$ СВІНЕЦ	83 Bi 208,9804 5 18 32 18 8 2 $6p^3$ ВІСМУТ
7	X	Fr 87 [223] $7s^1$ 1 8 18 32 18 8 2 ФРАНЦЫЙ	Ra 88 226,0254 $7s^2$ 2 8 18 32 18 8 2 РАДЫЙ	89 Ac-(Lr) 103 **	Ku 104 [261] $6d^27s^2$ 2 10 32 32 18 8 2 КУРЧАТОВІЙ	Ns 105 [261] $6d^37s^2$ 2 11 32 32 18 8 2 НІЛЬСБОРЫЙ

*ЛАНТАНО

La 57 $138,905_5$ $5d^16s^2$ 2 9 18 18 8 2 ЛАНТАН	Ce 58 140,12 $4f^26s^2$ 2 8 20 18 8 2 ЦЭРЫЙ	Pr 59 140,9077 $4f^36s^2$ 2 8 21 18 8 2 ПРАЗЕАДЫМ	Nd 60 $144,2_4$ $4f^46s^2$ 2 8 22 18 8 2 НЕАДЫМ	Pm 61 [145] $4f^56s^2$ 2 8 23 18 8 2 ПРАМЕТЫЙ	Sm 62 150,4 $4f^66s^2$ 2 8 24 18 8 2 САМАРЫЙ	Eu 63 151,96 $4f^76s^2$ 2 8 25 18 8 2 ЕЎРОПІЙ	Gd 64 $157,2_5$ $4f^75d^16s^2$ 2 9 25 18 8 2 ГАДАЛІНІЙ

**АКТЫНО

Ac 89 [227] $6d^17s^2$ 2 9 18 32 18 8 2 АКТЫНІЙ	Th 90 232,0381 $6d^27s^2$ 2 10 18 32 18 8 2 ТОРЫЙ	Pa 91 231,0359 $5f^26d^17s^2$ 2 9 20 32 18 8 2 ПРАТАКТЫНІЙ	U 92 $238,02_9$ $5f^36d^17s^2$ 2 9 21 32 18 8 2 УРАН	Np 93 237,0482 $5f^46d^17s^2$ 2 9 22 32 18 8 2 НЕПТУНІЙ	Pu 94 [244] $5f^67s^2$ 2 8 24 32 18 8 2 ПЛУТОНІЙ	Am 95 [243] $5f^77s^2$ 2 8 25 32 18 8 2 АМЕРЫЦЫЙ	Cm 96 [247] $5f^76d^17s^2$ 2 9 25 32 18 8 2 КЮРЫЙ

ЭЛЕМЕНТАЎ Д. І. МЕНДЗЯЛЕЕВА

Э Л Е М Е Н Т А Ў

VI	VII	VIII		
	H			2 He 4,00260 $1s^2$ 2 ГЕЛІЙ
8 O $15{,}999_4$ $2p^4$ 6 2 КІСЛАРОД	9 F 18,998403 $2p^5$ 7 2 ФТОР			10 Ne $20{,}17_9$ $2p^6$ 8 2 НЕОН
16 S 32,06 $3p^4$ 6 8 2 СЕРА	17 Cl 35,453 $3p^5$ 7 8 2 ХЛОР			18 Ar $39{,}94_8$ $3p^6$ 8 8 2 АРГОН
Cr 24 51,996 $3d^5 4s^1$ 1 13 8 2 ХРОМ	Mn 25 54,9380 $3d^5 4s^2$ 2 13 8 2 МАРГАНЕЦ	Fe 26 $55{,}84_7$ $3d^6 4s^2$ 2 14 8 2 ЖАЛЕЗА	Co 27 58,9332 $3d^7 4s^2$ 2 15 8 2 КОБАЛЬТ	Ni 28 58,70 $3d^8 4s^2$ 2 16 8 2 НІКЕЛЬ
34 Se $78{,}9_6$ $4p^4$ 6 18 8 2 СЕЛЕН	35 Br 79,904 $4p^5$ 7 18 8 2 БРОМ			36 Kr 83,80 $4p^6$ 8 18 8 2 КРЫПТОН
Mo 42 95,94 $4d^5 5s^1$ 1 13 18 8 2 МАЛІБДЭН	Tc 43 98,9062 $4d^5 5s^2$ 2 13 18 8 2 ТЭХНЕЦЫЙ	Ru 44 $101{,}0_7$ $4d^7 5s^1$ 1 15 18 8 2 РУТЭНІЙ	Rh 45 102,9055 $4d^8 5s^1$ 1 16 18 8 2 РОДЫЙ	Pd 46 106,4 $4d^{10} 5s^0$ 0 18 18 8 2 ПАЛАДЫЙ
52 Te $127{,}6_0$ $5p^4$ 6 18 18 8 2 ТЭЛУР	53 I 126,9045 $5p^5$ 7 18 18 8 2 ЁД			54 Xe 131,30 $5p^6$ 8 18 18 8 2 КСЕНОН
W 74 $183{,}8_5$ $5d^4 6s^2$ 2 12 32 18 8 2 ВАЛЬФРАМ	Re 75 186,207 $5d^5 6s^2$ 2 13 32 18 8 2 РЭНІЙ	Os 76 190,2 $5d^6 6s^2$ 2 14 32 18 8 2 ОСМІЙ	Ir 77 $192{,}2_2$ $5d^7 6s^2$ 2 15 32 18 8 2 ІРЫДЫЙ	Pt 78 $195{,}0_9$ $5d^9 6s^1$ 1 17 32 18 8 2 ПЛАЦІНА
84 Po [209] $6p^4$ 6 18 32 18 8 2 ПАЛОНІЙ	85 At [210] $6p^5$ 7 18 32 18 8 2 АСТАТ			86 Rn [222] $6p^6$ 8 18 32 18 8 2 РАДОН

Атамная маса	238,02₉ → $238{,}02_9$
Атамны нумар	92
Размеркаванне электронаў па падузроўнях, што забудоўваюцца, і наступных забудаваных	$5f^3 6d^1 7s^2$
Размеркаванне электронаў па ўзроўнях	2 9 21 32 18 8 2

U 92
$238{,}02_9$
$5f^3 6d^1 7s^2$
2 9 21 32 18 8 2
УРАН

Атамныя масы прыведзены па Міжнароднай табліцы 1981 г.
Дакладнасць апошняга значачага ліку ±1 або ±3, калі яна выдзелена мелкім шрыфтам.
У квадратных дужках прыведзены масавыя лікі найбольш устойлівых ізатопаў.
Назвы і сімвалы элементаў, прыведзеныя ў круглых дужках, не з'яўляюцца агульнапрынятымі.

І Д Ы

Tb 65 158,9254 $4f^9 6s^2$ 2 8 27 18 8 2 ТЭРБІЙ	Dy 66 $162{,}5_0$ $4f^{10} 6s^2$ 2 8 28 18 8 2 ДЫСПРОЗІЙ	Ho 67 164,9304 $4f^{11} 6s^2$ 2 8 29 18 8 2 ГОЛЬМІЙ	Er 68 $167{,}2_6$ $4f^{12} 6s^2$ 2 8 30 18 8 2 ЭРБІЙ	Tm 69 168,9342 $4f^{13} 6s^2$ 2 8 31 18 8 2 ТУЛІЙ	Yb 70 $173{,}0_4$ $4f^{14} 6s^2$ 2 8 32 18 8 2 ІТЭРБІЙ	Lu 71 174,967 $5d^1 6s^2$ 2 9 32 18 8 2 ЛЮТЭЦЫЙ

І Д Ы

Bk 97 [247] $5f^8 6d^1 7s^2$ 2 9 26 32 18 8 2 БЕРКЛІЙ	Cf 98 [251] $5f^{10} 7s^2$ 2 8 28 32 18 8 2 КАЛІФОРНІЙ	Es 99 [254] $5f^{11} 7s^2$ 2 8 29 32 18 8 2 ЭЙНШТЭЙНІЙ	Fm 100 [257] $5f^{12} 7s^2$ 2 8 30 32 18 8 2 ФЕРМІЙ	Md 101 [258] $5f^{13} 7s^2$ 2 8 31 32 18 8 2 МЕНДЗЯЛЕВІЙ	(No) 102 [255] $5f^{14} 7s^2$ 2 8 32 32 18 8 2 (НАБЕЛІЙ)	(Lr) 103 [256] $6d^1 7s^2$ 2 9 32 32 18 8 2 (ЛАЎРЭНСІЙ)

Г. І. Новікаў І. М. Жарскі

Асновы агульнай хіміі

*Дапушчана Міністэрствам адукацыі
і навукі Рэспублікі Беларусь
у якасці вучэбнага дапаможніка
для студэнтаў хімічных
і хіміка-тэхналагічных спецыяльнасцей
вышэйшых навучальных устаноў*

МІНСК
«ВЫШЭЙШАЯ ШКОЛА»
1995

ББК 24.1я73
Н73
УДК 54(075.8)

Рэцэнзенты: кафедра хіміі Беларускай дзяржаўнай політэхнічнай акадэміі (загадчык доктар хімічных навук, прафесар *В. М. Яглоў*); *В. В. Свірыдаў*, акадэмік АН Беларусі.

Новікаў Г. І., Жарскі І. М.

Н73 Асновы агульнай хіміі.— Мн.: Выш. шк., 1995.— 656 с.: іл.
ISBN 985-06-0046-2.

Выкладзены сучасныя ўяўленні аб законах і метадах стэхіяметрыі, эргахіміі, хімічнай кінетыцы і каталізе, вучэнне аб хімічнай раўнавазе, будове атамаў, малекул крышталёў і злучэнняў з невалентнымі сувязямі. Прымяняльна да тэорыі дадзена апісанне эксперыментальных метадаў: Тэарэтычны курс падмацаваны рашэннем практычных задач.

Для студэнтаў хімічных і хіміка-тэхналагічных спецыяльнасцей вузаў.

Н $\frac{5400000000-052}{М304(03)-95}$ 26—95 **ББК 24.1я73**

Вучэбнае выданне

Новікаў Георгій Іванавіч, **Жарскі** Іван Міхайлавіч

АСНОВЫ АГУЛЬНАЙ ХІМІІ

Рэдактар *В. І. Ганестава.* Мастак пераплёту і мастацкі рэдактар *В. А. Ярашэвіч.* Тэхнічны рэдактар *І. П. Ціханава.* Карэктар *В. В. Нявeрка*

Здадзена ў набор 02.01.95. Падпісана да друку 08.08.95. Фармат 84×108/32. Папера друк № 2. Гарнітура літаратурная. Афсетны друк. Умоўн. друк. арк. 34,44. Умоўн. фарбаадбіт. 34,86. Ул.-выд. арк. 36,88. Тыраж 3000 экз. Заказ 1604.

Выдавецтва «Вышэйшая школа» Міністэрства культуры і друку Рэспублікі Беларусь. Ліцэнзія ЛВ № 5. 220048. Мінск, праспект Машэрава, 11.

Мінскі ордэна Працоўнага Чырвонага Сцяга паліграфкамбінат МВПА імя Я. Коласа. 220005. Мінск, вул. Чырвоная, 23.

ISBN 985-06-0046-2

ПРАДМОВА

Кожны, хто возьме ў рукі гэтую кнігу і захоча скарыстаць матэрыял, сабраны ў ёй, перш за ўсё павінен уважліва прачытаць змест (каб зразумець план пабудовы), азнаёміцца з сістэмай прынятых абазначэнняў і завяршыць першае знаёмства прапрацоўкай уводзін.

Пасля гэтага аўтары запрашаюць чытача — студэнта або аспіранта — зазірнуць у канец кнігі, у дадатак і ўважліва прагледзець даведкавыя табліцы, а таксама графікі. Гэта дапаможа пры вывучэнні асноўных раздзелаў зразумець, на якія магчымасці можна разлічваць, якія задачы колькасна рашаць.

Аўтары дазваляюць сабе прывесці думку акадэміка В. В. Свірыдава, выказаную ім у сваім водгуку на конт дадзенай кнігі: «Яна можа задаволіць попыт не толькі сярэдніх, але і лепшых студэнтаў у атрыманні звестак па розных пытаннях хіміі, якія ў іх могуць і павінны з'явіцца ў працэсе вывучэння курса агульнай хіміі. Кніга ўтрымлівае не толькі матэрыял, дастатковы для падрыхтоўкі да экзамена і паспяховай яго здачы студэнтамі, якіх задавальняе мінімум ведаў, што забяспечваюць станоўчую адзнаку, але і матэрыял, разлічаны на тых, хто жадае і можа выходзіць за рамкі гэтага мінімуму. Гэта тычыцца студэнтаў, якія заслугоўваюць самых уважлівых да сябе адносін з боку выкладчыкаў».

Г. І. Новікавым напісаны главы па тэорыі хімічных працэсаў і тэорыі будовы, а таксама шэраг глаў па фізічных метадах даследавання, І. М. Жарскім — главы па газавай электронаграфіі, храматаграфіі, электрахіміі, праведзена навуковае рэдагаванне кнігі.

Аўтары выказваюць глыбокую ўдзячнасць рэцэнзентам — доктару хімічных навук, акадэміку В. В. Свірыдаву, калектыву кафедры хіміі Беларускай дзяржаўнай політэхнічнай акадэміі і яе загадчыку — доктару хімічных навук, прафесару В. М. Яглову за глыбокі аналіз рукапісу кнігі, які дапамог аўтарам не толькі выправіць недахопы, але і ўнесці істотныя дапаўненні.

Аўтары наперад прыносяць сваю ўдзячнасць будучым чытачам і просяць паведаміць ім аб заўважаных недахопах, выказаць пажаданні да паляпшэння тэксту.

Г. І. Новікаў

АБАЗНАЧЭННІ

E — энергія
E^* — энергія актывацыі
e — элементарны зарад, аснова натуральных лагарыфмаў
m — маса
m_e — маса электрона
c — скорасць святла ў пустаце
v — скорасць
Q — цеплавы эфект рэакцыі, колькасць цяпла
A — работа, канстанта Мадэлунга, атамная маса
M — малекулярная маса, момант колькасці руху
V — аб'ём, напружанне
φ — электрахімічны патэнцыял
q — колькасць электрычнасці
U — поўная ўнутраная энергія
H — энтальпія, аператар Гамільтана
ΔH — змяненне (рознасць) энтальпіі
N_A — пастаянная Авагадра
R — універсальная газавая пастаянная, адлегласць паміж ядрамі атамаў
T — тэмпература, К
c — канцэнтрацыя, лік ступеняў свабоды сістэмы, цеплаёмістасць
S — энтрапія, інтэграл перакрывання
ΔG — энергія Гібса
K — канстанта раўнавагі, лік незалежных кампанентаў
k — канстанта скорасці рэакцыі, пастаянная Больцмана
Δ — рознасць, расшчапленне d-тэрма
Σ — сума
N_i — малярная доля
α — ступень дысацыяцыі
β — ступень гідролізу
Φ — лік фаз сістэмы
$\lg$ — дзесятковы лагарыфм
$\ln$ — натуральны лагарыфм
n — галоўны квантавы лік, колькасць рэчыва ў молях, лік электронаў у элементарным электрахімічным акце
h — пастаянная Планка
ν — частата ваганняў
λ — даўжыня хвалі
F — пастаянная Фарадэя, сіла
L — здабытак растваральнасці
I — сіла току, іанізацыйны патэнцыял
τ — час
$f(x)x$ — хімічны эквівалент
r — радыус атама або іона

R_H — канстанта Рыдберга
m_l — магнітны квантавы лік
l — пабочны квантавы лік
s — спін электрона, энергетычны падузровень пры $l=0$
γ — гірамагнітныя адносіны
μ — магнітны момант, момант дыполя
ψ — хвалевая функцыя
∇ — аператар Лапласа
p — энергетычны падузровень пры $l=1$ і ціск
d — энергетычны падузровень пры $l=2$
f — энергетычны падузровень пры $l=3$
g — энергетычны падузровень пры $l=4$
z — зарад
КЛ — каардынацыйны лік
m_s — спінавы квантавы лік

УВОДЗІНЫ

Рэспубліка Беларусь стала суверэннай дзяржавай, а гэта абавязвае перш за ўсё да эканамічнага забеспячэння дзяржаўнасці. Для дасягнення гэтай мэты неабходны паляпшэнне ўсёй сістэмы падрыхтоўкі інжынерных кадраў і актывізацыя выкладання асноў прыродазнаўчых дысцыплін у ВНУ ў плане ўзмацнення праблемнасці навучання, камп'ютэрызацыі вучэбнага працэсу і максімальнага набліжэння яго да вытворчасці. У сувязі з гэтым неабходна падрыхтоўка падручнікаў і вучэбных дапаможнікаў на беларускай мове, якія адпавядаюць указаным патрабаванням.

Выкладанне агульнай і неарганічнай хіміі студэнтам хіміка-тэхналагічных спецыяльнасцей мае некаторыя асаблівасці, паколькі знаёмства з гэтай дысцыплінай адбываецца ў першы год абучэння да праходжання курсаў матэматыкі і фізікі. Вось чаму абавязковай састаўной часткай курса агульнай і неарганічнай хіміі павінен быць тэарэтычны раздзел, які складаецца з асноў вучэння аб будове рэчыва і тэорыі хімічных працэсаў.

У дадзеным вучэбным дапаможніку прадугледжана паслядоўнасць ступеней пазнання тэарэтычных асноў хіміі: стэхіяметрыя, тэрмахімія, эргахімія (хімічная раўнавага і асновы хімічнай тэрмадынамікі), хронахімія (асновы хімічнай кінетыкі і каталізу), пачаткі вучэння аб будове рэчыва (будова атамаў, малекул, вадкасцей, крышталёў і злучэнняў з невалентнымі сувязямі). Выкладанне грунтуецца на фундаментальных законах хіміі: захаванне масы-энергіі, захаванне зараду, перыядычны закон Д. І. Мендзялеева. З гэтых пазіцый асновы тэорыі будовы ўспрымаюцца як натуральны пераход ад тэорыі хімічных працэсаў да хіміі элементаў і іх злучэнняў. У гэтым і іншых метадычных падыходах ёсць свае слабыя і моцныя бакі, але іх лёгка пераадолець.

Сучаснае развіццё хіміі таксама ў значнай ступені звязана з выкарыстаннем і ўзросшымі магчымасцямі экспе-

рыментальных фізічных метадаў даследавання. Удасканаленне прыборнай тэхнікі робіць фізічныя метады неабходнымі шырокаму колу спецыялістаў.

Падручнікі і вучэбныя дапаможнікі, напісаныя ў адпаведнасці з праграмамі курса агульнай і неарганічнай хіміі для хімічных і хіміка-тэхналагічных спецыяльнасцей ВНУ, змяшчаюць недастатковую інфармацыю аб метадах фізіка-хімічнага эксперыменту.

Большасць эксперыментальных работ па неарганічнай хіміі патрабуе вывучэння электронных і вагальных спектраў, магнітнай успрымальнасці, спектраў электроннага парамагнітнага, ядзернага магнітнага і квадрупольнага рэзанансаў. У многіх выпадках для атрымання даных аб будове малекул і рэчыва выкарыстоўваюць мас-спектраметрыю, дыфракцыйныя метады і г. д. Акрамя таго, падрыхтоўку высокакваліфікаваных хімікаў у ВНУ на сёняшні дзень немагчыма ўявіць без актыўнага ўдзелу іх у навукова-доследнай рабоце. У наш час патрэбны вучэбныя дапаможнікі па фізіка-хімічных метадах даследавання. Адсюль веданне тэарэтычных асноў найважнейшых для неарганічнай хіміі фізічных эксперыментальных метадаў даследавання і асаблівасцей пастаноўкі эксперыменту, характару эксперыментальных задач і цяжкасцей, якія ўзнікаюць пры іх вырашэнні, можа быць карысным пры вывучэнні асобных раздзелаў курса фізічнай хіміі і выкананні лабараторных практыкумаў па фізічных метадах у аналітычнай, арганічнай і фізічнай хіміі. Думаецца, што фізічныя метады даследавання будуць вывучацца адначасова з выкладаннем курса агульнай і неарганічнай хіміі і гэты працэс стане больш суцэльным.

У вучэбны дапаможнік уключаны раздзелы, прысвечаныя апісанню каларыметрыі, метадаў вывучэння раўнавагі, тэрмаграфіі, патэнцыяметрыі, кандуктаметрыі, разглядаюцца структурныя метады — рэнтгенаўскага аналізу і газавай электронаграфіі, аптычныя метады магнітнай успрымальнасці, электроннага парамагнітнага і ядзернага магнітнага рэзанансу, ■ таксама метады храматаграфіі.

Частка 1. ЗАКОНЫ ХІМІІ

Глава 1. ФУНДАМЕНТАЛЬНЫЯ ЗАКОНЫ І ЗАКОНЫ СТЭХІЯМЕТРЫІ

Законы захавання масы-энергіі, захавання зараду, перыядычнасці развіцця; законы эквівалентаў, пастаянства саставу, кратных адносін, аб'ёмных адносін, удзельных цеплаёмістасцей.

1.1. ФУНДАМЕНТАЛЬНЫЯ ЗАКОНЫ

Фундаментальныя законы прыродазнаўства і хіміі як частка прыродазнаўчых навук з'яўляюцца навукова-тэарэтычнай базай раскрыцця і колькаснага апісання прычынна-выніковых сувязей хімічнай формы руху. Фундаментальнымі варта лічыць законы захавання масы-энергіі, захавання зараду, перыядычнасці развіцця. Гэтыя законы выконваюцца ў любых умовах і маштабах. Мноства іншых законаў абмежавана дзеяннем, яны носяць выключны характар, але ў межах дзеяння не павінны супярэчыць фундаментальным законам.

Для разумення і найпрасцейшага колькаснага апісання хімічных і фазавых ператварэнняў неабходна веданне законаў стэхіяметрыі, г. зн. законаў, якія ўстанаўліваюць колькасныя суадносіны мас элементаў, што ўваходзяць у састаў хімічных злучэнняў, а таксама суадносін мас простых і складаных рэчываў, якія ўдзельнічаюць у хімічных рэакцыях. У прыкладной (інжынернай) хіміі законы стэхіяметрыі складаюць аснову рэчыўнага (матэрыяльнага) балансу вытворчых працэсаў.

Хімія — адна са старажытных навук, якая ў сучасным грамадстве ўсё больш змыкаецца з фізікай і, абапіраючыся на матэматыку і вылічальную тэхніку, паскоранымі тэмпамі пранікае ў розныя галіны вытворчасці.

Адной з важнейшых вех на шляху станаўлення хіміі з'явілася адкрыццё Д. І. Мендзялеевым *перыядычнага закону элементаў*, які стаў асновай хімічнай сістэматыкі, развіцця вучэння аб будове рэчыва і стварэння тэорыі хімічных працэсаў. Вялікае значэнне для паглыблення ўяўленняў аб прыродзе хімічных ператварэнняў мела іх энергетычнае, дакладней тэрмадынамічнае, апісанне. Менавіта тэрмадынаміка ўнесла ў хімію ўяўленне аб колькаснай меры кіравання і глыбіні хімічных працэсаў,

г. зн. аб хімічнай роднасці, ці *энергіі Гібса.* Тэрмадынамічны метад дазволіў колькасна звязаць хімічныя ператварэнні з уплывам тэмпературы і ціску, са зменай канцэнтрацыі рэчыва. На гэтай аснове перыядычны закон набыў трывалую базу для колькаснага апісання ўласцівасцей яшчэ не вывучаных, а іншым разам і несінтэзаваных рэчываў.

Паспяхова спраўляючыся з задачай колькаснага апісання хімічных ператварэнняў, тэрмадынаміка не ўскрывае іх прычынна-выніковай сувязі. Таму на прынцыпова новай аснове наспела неабходнасць стварэння тэарэтычнага фундаменту хіміі — *квантавай механікі.* Так узнікла вучэнне аб будове рэчыва, хімічнай сувязі і валентнасці, якое ў існуючым выглядзе адыгрывае важную ролю ў разуменні хімічнай формы руху.

Хімія, як адзін з важнейшых раздзелаў прыродазнаўства, абапіраецца на сукупнасць законаў прыроды, якія валодаюць вялізнай пазнавальнай і пераўтваральнай сілай. Аднак не ўсе законы ў роўнай ступені ўсебакова ахопліваюць прычынна-выніковыя сувязі апісваемых імі з'яў і фактаў. Адны з іх (больш выключныя) маюць абмежаваную вобласць дзеяння, іншыя з'яўляюцца агульнымі для ўсяго прыродазнаўства і таму атрымалі назву фундаментальных. Гэта законы *захавання зараду, захавання масы-энергіі, перыядычнасці развіцця.*

Маючы ў сваёй аснове фундаментальныя законы, хімія на ўсіх этапах развіцця застаецца навукай аб рэчывах і іх ператварэннях. Пад рэчывам разумеюць атамы хімічных элементаў і іх злучэнні ва ўсіх станах: *цвёрдым, вадкім, газападобным, плазменным* (пры звышвысокіх тэмпературах ці ў электрычных разрадах), *звышметалічным* (пры гіганцкіх цісках). Аднак структура рэчыва надзвычай разнастайная, бо самі атамы складаюцца з *элементарных часціц* (гл. дадатак III). Гэтыя часціцы розныя па масе, часу жыцця, зараду і такіх менш звыклых характарыстыках, як спін, дзіўнасць, зачараванне і інш. У 1964 г. М. Гел-Ман і Дж. Цвейг увялі ўяўленні аб *кварках* — першасных мікрачасціцах, з якіх будуюцца ўсе астатнія.

Для хіміі найбольшую цікавасць уяўляюць стабільныя элементарныя часціцы — *электроны, пратоны* і *нейтроны*, якія энергічна ўзаемадзейнічаюць паміж сабой, утвараючы першасную форму рэчыва — атамы хімічных элементаў. Атамы складаюцца з дадатна зараджанага надзвычай шчыльнага *пратонна-нейтроннага ядра* і дыфузійнай адмоўна зараджанай *электроннай абалонкі.* Падпарад-

коўваючыся законам квантавай механікі, статыстыкі і электрадынамікі, атамы ўзаемадзейнічаюць паміж сабой, утвараючы бясконцае мноства хімічных злучэнняў. Атамы аднаго віду ўтвараюць гомазлучэнні, атамы розных відаў — гетэразлучэнні, розныя па саставу і агрэгатнаму стану. Усё гэта і ёсць хімічная форма матэрыі — *рэчыва.*

Найважнейшай уласцівасцю рэчыва з'яўляецца наяўнасць *масы*, якая, згодна з другім законам Ньютана, азначаецца як *мера інерцыі.* Аднак гэта ўласцівасць рэчыва праяўляецца толькі пад уплывам сіл знешняга ўздзеяння і таму з'яўляецца пасіўнай. Да актыўных уласцівасцей рэчыва варта аднесці *гравітацыю* і *зарад*, дзеянне якіх звязана са з'явамі прыцяжэння мас, прыцяжэння (адштурхвання) зарадаў. Гэтыя ўласцівасці сведчаць аб наяўнасці сувязі паміж дзвюма формамі матэрыі — рэчывам і полем. Для характарыстыкі хімічнай прыроды рэчываў асабліва важны зарад. Зарад нейтрона роўны нулю; электрон і пратон валодаюць аднолькавымі, але процілеглымі па знаку зарадамі, велічыня якіх роўна $1{,}6 \cdot 10^{-19}$ Кл. Зарад пратона і электрона далей не дзеліцца і таму атрымаў назву элементарнага. Пры ўтварэнні з нейтронаў і пратонаў атамных ядзер і пры фарміраванні каля іх электронных абалонак зарады элементарных часціц алгебраічна падсумоўваюцца. Так, калі ядро атама гелію, якое складаецца з двух пратонаў і двух нейтронаў, мае зарад роўны $+2e$, а яго электронная абалонка складаецца з двух электронаў з зарадам $-2e$, то цалкам атам гелію (як і атамы іншых элементаў) электранейтральны — агульная сума дадатных і адмоўных зарадаў роўна нулю. У агульным выпадку *алгебраічная сума зарадаў любой ізаляванай сістэмы — велічыня пастаянная*, і гэта сцвярджэнне, абсалютнае без выключэння, з'яўляецца *фундаментальным законам*, бо яно не можа быць выведзена з другіх законаў.

Два кропкавыя зарады ўзаемадзейнічаюць паміж сабой згодна з *законам Кулона*

$$E = \pm \frac{z_1 z_2}{r},$$

дзе E — энергія ўзаемадзеяння; z_1, z_2 — кропкавыя зарады; r — адлегласць паміж імі. Калі зарады маюць аднолькавы знак, то пры ўзаемадзеянні яны адштурхваюцца; калі ж зарады разнайменныя, то яны прыцягваюцца.

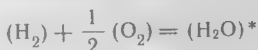
Узаемадзеянне паміж атамнымі ядрамі і электроннымі

абалонкамі ў атамах і хімічных злучэннях ажыццяўляецца галоўным чынам дзякуючы наяўнасці ў іх зарадаў і служыць асновай узнікнення хімічнай сувязі і ўтварэння хімічных злучэнняў. У ядрах атамаў паміж пратонамі і нейтронамі існуюць асаблівыя ядзерныя сілы, якія ў шмат разоў большыя за сілы ўзаемадзеяння зарадаў. Менавіта таму ў хімічных рэакцыях нават пры самых высокіх тэмпературах ($10^4 - 10^7$ К) атамныя ядры застаюцца ўстойлівымі, у той час як электронныя абалонкі атамаў зазнаюць глыбокія змены.

Выяўленую А. Эйнштэйнам узаемасувязь масы і энергіі, якая адлюстроўвае фундаментальны *закон захавання масы-энергіі*, выражаюць суадносінамі

$$E = mc^2, \tag{1.1}$$

дзе E і m — эквівалентныя значэнні энергіі і масы; c — скорасць святла ў пустаце, роўная $2{,}997925 \cdot 10^5$ м/с. Гэта азначае, што ніякі хімічны працэс не ажыццяўляецца без змены масы рэчыва. Напрыклад, пры згаранні вадароду ў кіслародзе з утварэннем вадзяной пары па схеме



$$(H_2) + \frac{1}{2}(O_2) = (H_2O)^*$$

выдзяляецца і рассейваецца ў навакольнае асяроддзе 241835 Дж энергіі. З гэтай энергіяй рассейваецца маса рэчыва

$$m = \frac{E}{c^2} = \frac{241835 \text{ Дж}}{8{,}99 \cdot 10^{16} \text{м}^2/\text{с}^2} = 2{,}69 \cdot 10^{-12} \text{ кг.}$$

Змену масы ў 10^{-12} кг выявіць нават сучаснымі метадамі ўзважвання немагчыма, бо лепшыя аналітычныя вагі дазваляюць заўважыць розніцу мас каля 10^{-9} кг. Гэтыя абставіны і паслужылі асновай фармулёўкі закону захавання вагі рэчываў, эксперыментальна даказанага М. В. Ламаносавым у сярэдзіне XVIII ст.

Паняцце рэчыва цесна звязана з паняццем руху. Сувязь масы рэчыва з рухам праяўляецца не толькі ў пасіўным супраціўленні змяненню скорасці, але і ў прамой залежнасці яе ад скорасці:

$$m_{\text{рух}} = \frac{m_{\text{спак}}}{\sqrt{1 - v^2/c^2}}, \tag{1.2}$$

---

* Тут і далей вадкі і расплаўлены стан рэчываў умовімся абазначаць фігурнымі дужкамі, газападобны — круглымі і цвёрды — квадратнымі.

дзе $m_{рух}$ — маса цела, якое рухаецца са скорасцю v; $m_{спак}$— маса спакою таго ж самага цела; c — скорасць святла ў пустаце.

Прыведзеныя ў тэксце ўраўненні (1.1) і (1.2) абазначаюць, што энергія, якая перадаецца масе рэчыва, траціцца не толькі на павелічэнне скорасці, але і на прырашчэнне масы. З набліжэннем скорасці цела да скорасці святла амаль уся энергія, што перадаецца целу, ідзе на павелічэнне неабмежавана ўзрастаючай масы. Гэты эфект, названы *рэлятывісцкім*, неабходны для разумення будовы рэчыва і іграе важную ролю ў асяроддзі элементарных часціц і атамаў, дзе электроны могуць перамяшчацца са скорасцямі, якія набліжаюцца да скорасці святла. Вынікам гэтага факта з'яўляецца наяўнасць у атамаў і малекул строга вызначанай масы (з дакладнасцю да нязначных паправак на змяненне масы рэчыва за кошт цеплавых эфектаў рэакцый). Такім чынам, маса атамаў і малекул служыць спецыфічнай характарыстыкай і амаль не мяняецца ў залежнасці ад формы руху (механічная, хімічная і інш.). У звычайным так званым макрасвеце скорасць руху істотна меншая за скорасць святла, таму рэлятывісцкі эфект практычна роўны нулю. Затое ў адрозненне ад неадчувальных пры хімічных рэакцыях змен масы рэчыва эквівалентныя ім энергетычныя эфекты рэакцый мяняюцца ў шырокіх межах. Так, 1 моль алюмінію пры акісленні кіслародам выдзяляе 837 кДж цеплаты, 1 моль вадкага бензолу C_6H_6 пры згаранні ў кіслародзе — 3275 кДж і г. д. Падобныя энергетычныя эфекты з'яўляюцца спецыфічнай рысай усіх хімічных рэакцый і колькаснай мерай хімічнай формы руху.

Даказана, што любыя часціцы, якія рухаюцца, адначасова праяўляюць карпускулярныя і хвалевыя ўласцівасці. У макрасвеце пры вялікіх масах і малых скарасцях руху хвалевая прырода рэчыва застаецца непрыметнай. У выпадку ж руху мікраскапічных часціц (электронаў, атамаў, малекул), якія рухаюцца з вялікімі скарасцямі, хвалевая прырода становіцца вызначальнай. Усё сказанае сведчыць аб важнасці закону захавання масы-энергіі, яго універсальнасці, усеагульнасці і фундаментальнасці.

Трэці фундаментальны закон прыродазнаўства — *закон перыядычнасці развіцця.* Прыкладамі перыядычнасці развіцця могуць служыць сістэмы элементарных часціц, ядзер атамаў, электронных абалонак атамаў, хімічных злучэнняў і г. д. Строгі закон перыядычнасці ўласцівасцей элементарных часціц да канца яшчэ не адкрыты.

Добра вывучаным этапам ускладнення структуры карпускулярнай формы матэрыі з'яўляюцца прадукты асацыяцыі нуклонаў — сямейства атамных ядзер. Размешчаныя ў паслядоўнасці ўзрастання зараду, яны ўяўляюць сабой рад перыядычных чаргаванняў устойлівасці ядзерных канфігурацый. Гэта азначае, што *будова атамных ядзер, якая ўсё больш ускладняецца пры пераходзе ад лёгкіх элементаў да цяжкіх, перыядычна паўтарае некатораю структурную камбінацыю пратонаў і нейтронаў*. Найбольш устойлівыя ядры можна характарызаваць так званымі «магічнымі лікамі» — 2, 8, 20, 28, 50, 82, 126, якія ўяўляюць сабой колькасць пратонаў (p) і нейтронаў (n) у атамных ядрах, напрыклад: He^4 ($2p2n$), O^{16} ($8p8n$), Ca^{40} ($20p20n$), Ni^{60} ($28p32n$), Sr^{88} ($38p50n$), Zr^{90} ($40p50n$), Sn^{119} ($50p69n$), Ba^{138} ($56p82n$), Pb^{208} ($82p126n$). Ядры гэтых атамаў не толькі валодаюць павышанай устойлівасцю, але адрозніваюцца таксама большай распаўсюджанасцю ў прыродзе і павышанай колькасцю стабільных ізатопаў. Пры гэтым найлепшы эфект дасягаецца ў тых выпадках, калі супадаюць нейтронны і пратонны «магічныя лікі», напрыклад у He^4 ($2p2n$), O^{16} ($8p8n$).

Аднак усё, што звязана з будовай ядзер, вывучаюць у курсе ядзернай фізікі. Хімічныя ж уласцівасці вызначаны будовай і перыядычнай зменай уласцівасцей электронных абалонак атамаў. Гэта перыядычнасць была абагульнена Д. І. Мендзялеевым у 1869 г. у адкрытым і сфармуляваным ім перыядычным законе, а перыядычная сістэма элементаў з'явілася колькасным увасабленнем гэтага закону. Перыядычнасць змены ўласцівасцей атамаў хімічных элементаў, як вядома, абавязана сваім паходжаннем паслойнай будове электронных абалонак і строга абмежаванай ёмістасці кожнага электроннага слоя. Так, першы электронны слой у атаме не можа ўтрымліваць больш 2 электронаў, другі — больш 8, трэці — больш 18, чацвёрты — больш 32 і г. д. Паслядоўнаму запаўненню кожнага з гэтых слаёў адпавядаюць сямействы элементаў, уласцівасці якіх мяняюцца манатонна. Кожны раз пры пераходзе да новага электроннага слоя структура ў многім паўтарае будову папярэдняга, уяўляючы якасна папярэднюю, але колькасна іншую манатоннасць змены ўласцівасцей элементаў. Што тычыцца перыядычнасці змены ўласцівасцей розных класаў хімічных злучэнняў, то тут уся хімія ва ўсёй яе разнастайнасці ўяўляе сабой трыумф і ўсеагульнасць перыядычнага закону.

1.2. СТЭХІЯМЕТРЫЧНЫЯ ЗАКОНЫ

Апрача фундаментальных законаў хіміі, якія з'яўляюцца асновай колькаснага апісання і раскрыцця прычыннавыніковых сувязей хімічныхператварэнняў, хімічная форма руху матэрыі падпарадкоўваецца вялікай колькасці менш агульных (асобных) законаў. Так, для хіміі надзвычайна важнымі з'яўляюцца *законы стэхіяметрыі*, якія ўстанаўліваюць колькасныя суадносіны элементаў у хімічных злучэннях і ўраўненні хімічных рэакцый. Адкрыты нямецкім хімікам І. Рыхтэрам (1793) *закон эквівалентаў* апісвае колькасныя суадносіны рэчываў, якія хімічна ўзаемадзейнічаюць; яго фармулююць наступным чынам: *масы рэагуючых рэчываў прапарцыянальны іх эквівалентам:* $m_1/m_2 = f(x_1)\ x_1/f(x_2)\ x_2$.

Сутнасць закону эквівалентаў раскрываецца ў табл. 1.1.

Закон пастаянства саставу хімічных злучэнняў, адкрыты ў выніку шматгадовай (1801—1808) навуковай спрэчкі французскіх хімікаў Ж. Пруста і К. Бертоле, фармулююць наступным чынам: кожнае хімічнае злучэнне, якім бы спосабам яно ні было атрымана, мае адзін і той жа пастаянны састаў.

Развіццё хіміі ў далейшыя гады прывяло да вываду аб тым, што разам з хімічнымі злучэннямі пастаяннага саставу існуюць злучэнні пераменнага саставу, з-за чаго закон мае абмежаванае прымяненне. Па прапанове акад. М. С. Курнакова злучэнні пераменнага саставу названы берталідамі, а пастаяннага — дальтанідамі. Прыкладамі злучэнняў пераменнага саставу могуць служыць карбіды тытану (TiC_{1-y}), цырконію (ZrC_{1-x}).

Закон кратных адносін устаноўлены Дж. Дальтонам (1803) і заключаецца ў наступным: у двух злучэннях, утвораных з адных і тых жа элементаў, на адну і тую ж масавую колькасць аднаго элемента прыпадаюць такія масавыя колькасці другога элемента, якія адносяцца, як невялікія цэлыя лікі. Напрыклад, у аксідах вугляроду CO і CO_2 на адну масавую частку вугляроду прыпадаюць розныя колькасці кіслароду, і адносіны іх між сабой роўныя 1 : 2.

Калі ў хімічных рэакцыях прымаюць удзел газы, то, як вызначыў Ж. Гей-Люсак (1808), уступае ў сілу *закон аб'ёмных адносін*: аб'ёмы газаў, якія ўступаюць у рэакцыю, суадносяцца між сабой, а таксама з аб'ёмамі газапа-

Табл. 1.1. **Закон эквівалентаў**

Тэрмін	Адзінка вымярэння	Азначэнне	Форма запісу, прыклад	Заўвага
1	2	3	4	5
Колькасць рэчыва	моль (моль) мілімоль (ммоль) мікрамоль (мкмоль) кіламоль (кмоль)	Моль—колькасць рэчыва, якая ўтрымлівае столькі рэальных або ўмоўных часціц, колькі атамаў утрымліваецца ў 0,012 кг вугляроду-12. Пры выкарыстанні моля як адзінкі колькасці рэчыва варта дакладна ўказаць, якія менавіта рэальныя ці ўмоўныя часціцы маюцца на ўвазе	$n(x)$ $n(HCl)=2$ моль $n(Ca^{2+})=3$ ммоль $n(F)=6$ мкмоль $n(1/2\ H_2SO_4)=$ $=0{,}5$ моль	Пад рэальнымі часціцамі трэба разумець атамы, іоны, малекулы, радыкалы, электроны і да т. п., а пад умоўнымі часціцамі — такія, як, напрыклад, 1/5 малекулы $KMnO_4$ ў выпадку акісляльна-аднаўленчай рэакцыі ў кіслым асяроддзі (гл. тэрмін «эквівалент»)
Малярная маса	кг/моль г/моль	Малярная маса $M(x)$ — маса аднаго моля рэчыва Малярную масу знаходзяць як суадносіны масы (m) рэчыва да яго колькасці ў молях	$M(x)=\dfrac{m}{n(x)}$ $M(Hg_2Cl_2)=$ $=472$ г/моль $M(Ca^{2+})=$ $=40{,}08$ г/моль $M(H)=$ $=0{,}00108$ кг/моль	Пры выкарыстанні тэрміна «малярная маса» трэба ўказваць від часціцы, малярная маса якой вызначаецца. Напрыклад, малярная маса малекулы хларыду калію, малярная маса іона кальцыю і да т. п.

1	2	3	4	5
Адносная малекулярная маса	Беспамерная	Адносная малекулярная маса $M(x)$ — малярная маса малекулы рэчыва (x), аднесеная да 1/12 малярнай масы атама вугляроду-12	$M(x)$ $M(HCl)=36{,}52$ $M(Br_2)=159{,}82$	Тэрмін «адносная малекулярная маса» ўведзены замест тэрмінаў «малекулярная вага» і «малекулярная маса». Значэнне $M(x)$ лікава роўна папярэдняму грам-молю рэчыва x
Адносная атамная маса	Беспамерная	Адносная атамная маса $A(x)$ — малярная маса атама рэчыва x, аднесеная да 1/12 малярнай масы атама вугляроду-12	$A(x)$ $A(Br)=79{,}91$ $A(Nb)=92{,}91$	Тэрмін «адносная атамная маса» ўведзены замест тэрмінаў «атамная вага» і «атамная маса». Значэнне $A(x)$ лікава роўна папярэдняму грам-атаму рэчыва x
Фактар эквівалентнасці	Беспамерная	Лік, што абазначае, якая доля рэальнай часціцы рэчыва x эквівалентна аднаму іону вадароду ў дадзенай кіслотна-асноўнай рэакцыі або аднаму электрону ў дадзенай акісляльна-аднаўленчай рэакцыі	$f_{экв}(x)$ $f_{экв}(KMnO_4)=1/5$ (кіслае асяроддзе) $f_{экв}(Cu^{2+})=1/2$ (у электрагравіметрыі)	Фактар эквівалентнасці разлічваюць на падставе стэхіяметрыі дадзенай рэакцыі. Рэакцыя абавязкова павінна быць указана

Працяг табл. 1.1

1	2	3	4	5
Эквівалент	Беспамерная	Рэальная або ўмоўная часціца рэчыва x, якая ў дадзенай кіслотна-асноўнай рэакцыі эквівалентна аднаму іону вадароду ці ў дадзенай акісляльна-аднаўленчай рэакцыі аднаму электрону	$f_{экв}(x)x$ $f_{экв}(KMnO_4) \times$ $\times KMnO_4 =$ $= 1/5\ KMnO_4$ (кіслае асяроддзе) $f_{экв}(Cu^{2+})Cu^{2+} =$ $= 1/2Cu^{2+}$ (у электрагравіметрыі)	Паняцце «эквівалент» распаўсюджваецца таксама на рэакцыі іоннага абмену, рэакцыі ў электрааналітычных метадах і інш.
Малярная маса эквіваленту	г/моль	Малярная маса эквіваленту рэчыва x — маса аднаго моля эквіваленту гэтага рэчыва, роўная здабытку фактару эквівалентнасці на малярную масу рэчыва x	$M(f_{экв}(x)x) =$ $= f_{экв}(x) \times M(x)$ $M(1/2H_2C_2O_4) =$ $= 1/2M(H_2C_2O_4) =$ $= 45{,}02$ г/моль	Малярная маса эквіваленту лікава роўная папярэдняму грам-эквіваленту рэчыва x
Малярная канцэнтрацыя	моль/л	Малярная канцэнтрацыя $c(x)$ — адносіны колькасці рэчыва x (у молях), якая ўтрымліваецца ў сістэме (напрыклад, у растворы), да аб'ёму гэтай сістэмы	$c(x) = \frac{n(x)}{V} = \frac{m}{VM_{(x)}}$ $c(H) = 10^{-8}$ моль/л $c(KMnO_4) =$ $= 0{,}1$ моль/дм^3 $c(H_2SO_4) = 0{,}2M$	Напрыклад, аднамалярны раствор HCl ці 0,4 малярны раствор KOH. Замест абазначэнняў моль/дм^3 ці моль/л дапускаецца абазначэнне M, c_M (напрыклад, 1M HCl ці 0,4M KOH)

1	2	3	4	5
Колькасць рэчыва эквіваленту	моль-экв	Колькасць рэчыва (у молях), у якой часціцамі з'яўляюцца эквіваленты (гл. тэрмін «эквівалент»)	$nf_{экв}(x)x$ $n(1/2Ca^{2+})=0{,}5$ моль-экв (пры цітраванні $Ca(OH)_2$ растворам HCl); $n(1/5KMnO_4)=$ $=0{,}1$ моль-экв (рэакцыя з $FeSO_4$ у кіслым асяроддзі)	
Малярная канцэнтрацыя эквіваленту	моль-экв/дм^3 моль-экв/л	Малярная канцэнтрацыя эквіваленту — адносіны колькасці рэчыва эквіваленту (гл. папярэдні тэрмін) у сістэме (напрыклад, у растворы) да аб'ёму гэтай сістэмы	$c(f_{экв}(x)x)=$ $=\dfrac{n(f_{экв}(x)x)}{V}$ $c(1/5KMnO_4)=$ $=0{,}1$ моль/дм^3 (кіслае асяроддзе) $c(1/2Cu^{2+})=$ $=5$ ммоль/л (у электрагравіметрыі) $c(1/2H_2SO_4)=1$ н. (у кіслотна-асноўнай рэакцыі)	Па рэкамендацыі ІЮПАК раствор, які ўтрымлівае 1 моль эквіваленту рэчыва x у 1 дм^3 ці 1 л, называюць «нармальным» растворам гэтага рэчыва. Замест абазначэння адзінак вымярэння моль/дм^3 ці моль/л дапускаецца скарачэнне н. Напрыклад, 1 н. H_2SO_4, г. зн. 1 моль-экв/л 1/2 малекулы H_2SO_4. Пры ўказанні нармальнай канцэнтрацыі абавязкова трэба прывесці канкрэтную рэакцыю, у якой дадзены нармальны раствор выкарыстоўваецца. Тэрмін «нармальнасць» не рэкамендуецца

Заканчэнне табл. 1.1

1	2	3	4	5
Маляльнасць	моль/кг	Маляльнасць $b(x)$ раствору — адносіны колькасці растворанага рэчыва x (у молях) да масы растваральніка m	$b(x)=\frac{n(x)}{m}$	Тэрмінам «маляльнасць» лепш карыстацца ў выпадку рэакцый, якія працякаюць у неізатэрмічных умовах
Масавая доля	Адносная	Адносіны масы дадзенага кампанента, які ўтрымліваецца ў сістэме, да агульнай масы гэтай сістэмы	$\frac{m_i}{\Sigma m_j}$	Дапускаецца выражаць у долях адзінкі, працэнтах
Малярная доля	Адносная	Адносіны колькасці рэчыва (у молях) кампанента, які ўтрымліваецца ў дадзенай сістэме, да агульнай колькасці рэчыва сістэмы (у молях)	$\frac{n_i}{\Sigma n_j}$	Гл. заўвагу да тэрміну «масавая доля»
Аб'ёмная доля	Адносная	Адносіны аб'ёму кампанента, які ўтрымліваецца ў сістэме, да агульнага аб'ёму сістэмы	$\frac{v_i}{\Sigma v_j}$	Тое ж

добных прадуктаў, якія ўтвараюцца, як невялікія цэлыя лікі.

Зыходзячы з нескладанасці аб'ёмных адносін у рэакцыях між газамі, італьянскі фізік А. Авагадра сфармуляваў закон: *у роўных аб'ёмах розных газаў пры аднолькавых знешніх умовах утрымліваецца аднолькавы лік малекул.* З закону Авагадра вынікае:

1) аднолькавы лік малекул розных газаў пры аднолькавых умовах займае аднолькавы аб'ём;

2) адзін моль розных газаў пры тэмпературы 273,16 К і ціску $1{,}013 \cdot 10^5$ Па займае аб'ём, роўны $0{,}0224$ м^3, у якім утрымліваецца $6{,}02 \cdot 10^{23}$ структурных адзінак (атамаў, малекул),— пастаянная Авагадра (N_A).

Адзін моль газу звязаны з аб'ёмам, ціскам і тэмпературай наступнымі суадносінамі:

$$pV = RT, \tag{1.3}$$

дзе p — ціск, Па; V — аб'ём газу, м^3; T — тэмпература, К; R — універсальная газавая пастаянная.

Выраз (1.3) названы ўраўненнем стану ідэальнага газу. Для n молей ідэальнага газу ўраўненне стану прымае выгляд

$$pV = nRT = \frac{m}{M} RT$$

і называецца *ўраўненнем Клапейрона — Мендзялеева.*

Закон удзельных цеплаёмістасцей прапанаваны французскімі вучонымі Дзюлонгам і Пці (1819). Згодна з дадзеным законам, *здабытак удзельнай цеплаёмістасці* (c_p) *простага рэчыва ў цвёрдым стане на атамную масу А гэтага элемента з'яўляецца велічынёй набліжана пастаяннай:*

$$Ac_p \approx 25{,}9 \cdot 10^3 \text{ Дж/К}.$$

Удзельную цеплаёмістасць выражаюць колькасцю цеплаты, неабходнай для награвання 1 моля простага рэчыва на 1 °C. Выкарыстанне гэтага закону дазволіла вызначыць атамныя масы шэрага элементаў, значэнні якіх у далейшым удакладняліся. Адкрыццё законаў кратных адносін і ўдзельнай цеплаёмістасці адыграла важную ролю ў развіцці атамнай тэорыі. Прымяненне законаў стэхіяметрыі знайшло сваё адлюстраванне ў састаўленні рэчыўнага балансу хімічных рэакцый.

Глава 2. АСНОЎНЫЯ КЛАСЫ ПРОСТЫХ І СКЛАДАНЫХ ЗЛУЧЭННЯЎ

Гома- і гетэразлучэнні. Простыя рэчывы. Бінарныя гетэразлучэнні — аксіды, хларыды. Складаныя гетэразлучэнні — гідраксіды, солі, оксахларыды.

2.1. ГОМА- І ГЕТЭРАЗЛУЧЭННІ

Асноўнай асаблівасцю атамаў хімічных элементаў з'яўляецца іх здольнасць утвараць хімічныя злучэнні. Прычыны, якія тлумачаць гэту асаблівасць і спосабы яе колькаснага і якаснага апісання, будуць раскрыты далей, бо гэта магчыма зрабіць толькі на аснове даных аб будове атама і сучасных уяўленняў аб хімічнай сувязі. Такая тэндэнцыя надзвычайна характэрная для хімічных элементаў. Выключэнне састаўляюць толькі некаторыя прадстаўнікі групы «высакародных» газаў — гелій, неон і аргон, якія пры ўсіх умовах атамарныя і не праяўляюць хімічнай актыўнасці. Усе астатнія элементы перыядычнай сістэмы ў атамарным стане хімічна актыўныя і ўтвараюць шматлікія *гома-* і *гетэразлучэнні.*

Гомазлучэннямі называюць *прадукты ўзаемадзеяння атамаў аднаго і таго ж элемента.* Прыкладамі іх могуць служыць малекулы газаў — O_3, O_2, P_4, Cl_2, S_8; вадкасцей — ртуць, бром; цвёрдых рэчываў — жалеза, крэмній.

2.2. ПРОСТЫЯ РЭЧЫВЫ

Сярод гомазлучэнняў элементаў перыядычнай сістэмы важную ролю адводзяць *простым рэчывам. Гэта тэрмічна найбольш устойлівыя гомазлучэнні дадзенага элемента ў характэрным для яго агрэгатным стане пры ціску 1 атм* і тэмпературы 298 К.* Умовімся, што тэрмічную ўстойлівасць вызначаюць лікавым значэннем і знакам цеплавога эфекту хімічнай рэакцыі раскладання або ўтварэння злучэння. Цеплавы эфект рэакцыі звычайна выражаюць колькасцю джоўлей (Дж), знак мінус перад цеплавым эфектам адпавядае *экзатэрмічнаму* працэсу, плюс — *эндатэрмічнаму.*

Калі атамы элемента хімічна пасіўныя і не ўтвараюць гомазлучэнняў, то простым рэчывам будзе аднаатамны газ

---

* У Міжнароднай сістэме адзінак (СІ) ціск раяць вымяраць не ў фізічных атмасферах, а ў паскалях (1 атм$=1{,}01325\cdot10^5$ Па, або 1,013 гкПа).

(высакародныя газы). З двух малекулярных форм кіслароду — O_2, O_3 — двухатамная малекула экзатэрмічна ўтвараецца з трохатамнай:

$$^2/_3\,(O_3) - 142\ \text{кДж} = (O_2),$$

што сведчыць аб устойлівым існаванні малекул O_2. Такім чынам, у сілу дадзенага азначэння да простых рэчываў можна аднесці толькі малекулы O_2. Калі ў цвёрдым стане гомазлучэнне існуе ў дзвюх і болей крышталічных мадыфікацыях, за простае рэчыва таксама трэба прыняць толькі адно — найбольш тэрмічна ўстойлівае. Напрыклад, вуглярод утварае тры крышталічныя формы — дыямент, карбін і графіт. Паколькі дыямент экзатэрмічна ператвараецца ў графіт

$$C_{\text{дыямент}} - 1{,}88\ \text{кДж} = C_{\text{графіт}},$$

простым рэчывам лічаць толькі графіт (карбін не вывучаны). Выключэннем з'яўляецца фосфар, простым рэчывам для якога прынята лічыць белы фосфар, хаця чырвоны ўяўляе больш устойлівую мадыфікацыю.

2.3. БІНАРНЫЯ ГЕТЭРАЗЛУЧЭННІ

Гетэразлучэннямі называюць *прадукты ўзаемадзеяння атамаў розных элементаў*. Гетэразлучэнні, бязмежна разнастайныя па саставу і будове, дзеляць на злучэнні стэхіяметрычнага саставу (ісцінныя ці дальтаніды, напрыклад H_2O) і нестэхіяметрычнага (берталіды, напрыклад $ZrN_{0,69}$). Найпрасцейшыя гетэразлучэнні, якія складаюцца з атамаў двух відаў, называюць *бінарнымі*. Рэальная колькасць усіх бінарных злучэнняў вялікая, сярод іх можна выдзеліць злучэнні, у якіх найбольш выразна праяўляюцца індывідуальныя асаблівасці ўтвараючых іх элементаў. Да такіх бінарных злучэнняў у першую чаргу адносяць злучэнні розных элементаў з вадародам, кіслародам і хлорам.

Для вадароду характэрна найпрасцейшая будова атама, які складаецца з ядра і электроннай абалонкі з адным электронам. Свабодныя атамы вадароду валодаюць высокай рэакцыйнай здольнасцю і экзатэрмічна звязваюцца ў малекулы H_2:

$$2\,(H) - 217{,}9\ \text{кДж} = (H_2).$$

Такі малекулярны вадарод пры тэмпературы 298 K і ціску

1,013 гкПа, лічаць простым рэчывам. Ступень акіслення атамаў у гомасувязях прымаецца за нуль.

Малекулярны вадарод энергічна ўзаемадзейнічае з найбольш актыўнымі металамі і неметаламі (цеплавы эфект у кДж):

$$[Li] + {}^1/_2(H_2) - 89 = [LiH], \quad {}^1/_2(N_2) + {}^3/_2(H_2) - 46 = (NH_3),$$

$$[K] + {}^1/_2(H_2) - 60 = [KH], \quad {}^1/_2(O_2) + (H_2) - 242 = (H_2O),$$

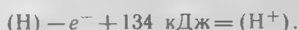
$$[Ca] + (H_2) - 174 = [CaH_2], \quad {}^1/_2(Cl_2) + {}^1/_2(H_2) - 92 = (HCl),$$

$$[Ba] + (H_2) - 178 = [BaH_2], \quad {}^1/_2(F_2) + {}^1/_2(H_2) - 269 = (HF).$$

Ступень акіслення* вадароду ў злучэннях з металамі —1, што адпавядае здольнасці атама вадароду далучаць экзатэрмічна адзін электрон:

$$(H) + e^- - 71 \text{ кДж} = (H^-).$$

У сувязі з гэтым *гідрыды* актыўных металаў (шчолачных, шчолачна-зямельных) пры звычайных умовах уяўляюць сабой іонныя крышталі, якія складаюцца з дадатна зараджаных іонаў металу і адмоўна зараджаных іонаў вадароду. У злучэннях з неметаламі вадарод мае ступень акіслення +1, што адпавядае слабавыражанай здольнасці атамаў вадароду аддаваць электрон:



$$(H) - e^- + 134 \text{ кДж} = (H^+).$$

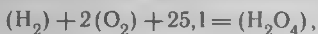
Паколькі гэты працэс эндатэрмічны, для вадароду іонны стан з зарадам 1+ у хімічных злучэннях нехарактэрны. Большасць злучэнняў неметалаў з вадародам — палярныя.

Сярод бінарных вадародзістых злучэнняў належыць адзначыць сямейства вуглевадародаў з бязмежнай разнастайнасцю форм. Шматлікія прадстаўнікі вуглевадародаў аб'яднаны ў гамалагічныя рады з агульнымі формуламі C_nH_{2n+2}, C_nH_{2n-2}, C_nH_{2n} і інш.

Кісларод утварае мноства злучэнняў з усімі іншымі элементамі перыядычнай сістэмы (акрамя гелію, неону і аргону). У малекулах O_2, O_3 і ў гомасувязях —O—O— ступень акіслення кіслароду прымаецца за нуль. У злучэннях ён звычайна мае ступень акіслення, роўную —2. З вадародам кісларод утварае некалькі злучэнняў — H_2O,

* У вучэбнай літаратуры ўжываюць родныя тэрміны: фармальны зарад, акісляльны лік, значнасць, карыстаючыся якімі важна памятаць пра розніцу між імі і паняццем валентнасці.

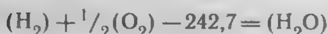
H_2O_2, H_2O_3, H_2O_4. Цеплавыя эфекты ўтварэння гэтых злучэнняў з простых рэчываў (у кДж):



$$(H_2) + 2(O_2) + 25{,}1 = (H_2O_4),$$

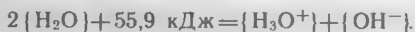
$$(H_2) + {}^3/_2(O_2) - 56{,}5 = (H_2O_3),$$

$$(H_2) + (O_2) - 136{,}0 = (H_2O_2),$$



$$(H_2) + {}^1/_2(O_2) - 242{,}7 = (H_2O)$$

указваюць, што найбольш устойлівай формай сярод іх з'яўляецца вада, у малекулах якой адсутнічае няўстойлівы ланцужок атамаў кіслароду. Для вадкай вады характэрна ўласная электралітычная дысацыяцыя:



$$2\{H_2O\} + 55{,}9 \text{ кДж} = \{H_3O^+\} + \{OH^-\}.$$

Аднак гэты працэс эндатэрмічны, і колькасць прадысацыіраванай вады пры 25 °C складае 10^{-6}%.

Такім чынам, у шырокім інтэрвале тэмператур найбольш энергетычна ўстойлівае злучэнне вадароду і кіслароду — вада. Яна ўтварае на Зямлі акіяны, моры, ільды, пары і туман, утрымліваецца ў атмасферы, у таўшчынях парод вада прадстаўлена капілярнай і крышталегідратнай формамі. Такая распаўсюджанасць і нязвычнасць уласцівасцей (анамалія шчыльнасці вады і лёду, палярнасць малекул, здольнасць да электралітычнай дысацыяцыі, да ўтварэння гідратаў, раствораў і інш.) робяць ваду актыўным хімічным агентам, па адносінах да якога звычайна разглядаюць уласцівасці мноства іншых злучэнняў.

2.4. СКЛАДАНЫЯ ГЕТЭРАЗЛУЧЭННІ

Па сваіх кіслотна-асноўных уласцівасцях вада займае прамежкавае становішча сярод усіх астатніх злучэнняў, а характар яе ўзаемадзеяння з імі надзвычай разнастайны. Так, пры экзатэрмічным узаемадзеянні вады з аксідамі шчолачных металаў экзатэрмічна ўтвараюцца асновы (шчолачы):

$$[Na_2O] + \{H_2O\} + 151{,}5 \text{ кДж} = 2[NaOH],$$

якія ўяўляюць сабой гідраксіды металаў, добра растваральныя ў вадзе і цалкам дысацыіруючыя на іоны:

$$[NaOH] + aq - 41{,}8 \text{ кДж} = \{Na^+\}_{aq} + \{OH^-\}_{aq}.$$

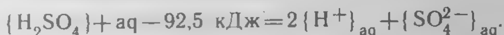
Сімвал «aq» абазначае вялікую колькасць вады, у якой раствараецца 1 моль NaOH з утварэннем іонаў, гідратава-

ных малекуламі вады. Наяўнасць лішку гідраксід-іонаў у растворы якраз і вызначае яго шчолачныя ўласцівасці.

Пры ўзаемадзеянні вады з аксідамі неметалаў экзатэрмічна ўтвараюцца гідраты, іменуемыя кіслотамі:

$$(SO_3)+\{H_2O\}-132{,}2\ кДж=\{H_2SO_4\}_{aq}.$$

Пры растварэнні ў лішку вады адбываецца далейшая гідратацыя ўтворанага гідраксіду, і ён дысацыіруе на іоны вадароду і кіслотнага астатку:



$$\{H_2SO_4\}+aq-92{,}5\ кДж=2\{H^+\}_{aq}+\{SO_4^{2-}\}_{aq}.$$

Наяўнасць вялікай канцэнтрацыі іонаў вадароду ў растворы і вызначае яго кіслотныя ўласцівасці.

Кіслатой называюць *злучэнне, якое пры электралітычнай дысацыяцыі ў водным растворы ўтварае лішак іонаў вадароду.*

Асновай называюць *гідраксід, які пры электралітычнай дысацыяцыі ў водным растворы ўтварае лішак іонаў гідраксілу.*

Моц кіслот і асноў вызначаюць ступенню іх электралітычнай дысацыяцыі ў водных растворах на іоны. Добра растваральныя кіслоты і асновы, якія практычна цалкам дысацыіруюць, называюць моцнымі, а малараствáральныя кіслоты і асновы, якія нязначна дысацыіруюць на іоны,— слабымі. У адпаведнасці з гэтым аксіды, якія ўтвараюць з вадой кіслоты, будуць кіслотнымі, а аксіды, якія ўтвараюць шчолачы,— асноўнымі.

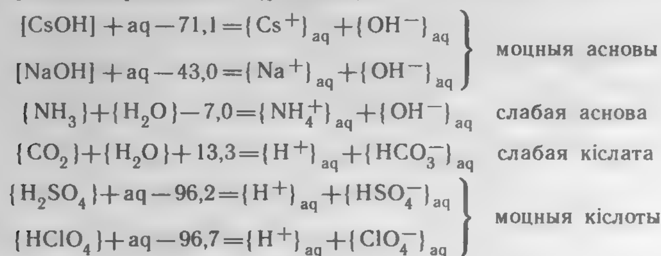
У якасці прыкладу разгледзім адносіны да вады вышэйшых аксідаў элементаў трэцяга перыяду сістэмы Д. І. Мендзялеева. Ніжэй прыведзены цеплавыя эфекты (у кДж) рэакцый узаемадзеяння аксідаў з 1 молем вады:

$[Na_2O]+\{H_2O\}-151{,}5=2[NaOH]$	вельмі моцная аснова
$[MgO]+\{H_2O\}-39{,}7=[Mg(OH)_2]$	слабая аснова
$^1/_3[Al_2O_3]+\{H_2O\}-15{,}9=^2/_3[Al(OH)_3]$	вельмі слабая аснова
$[SiO_2]+\{H_2O\}+25{,}5=[H_2SiO_3]$	вельмі слабыя кіслоты
$^1/_2[SiO_2]+\{H_2O\}+25{,}5=^1/_2[H_4SiO_4]$	вельмі слабыя кіслоты
$^1/_3[P_2O_5]+\{H_2O\}-48{,}6=^2/_3[H_3PO_4]$	кіслата сярэдняй моцы
$[SO_3]+\{H_2O\}-71{,}5=[H_2SO_4]$	моцная кіслата
$\{Cl_2O_7\}+\{H_2O\}-113=2[HClO_4]$	вельмі моцная кіслата

З гэтага прыкладу відаць, што вялікія экзатэрмічныя цеплавыя эфекты назіраюцца пры ўтварэнні добра растваральных гідраксідаў, якія ў водных растворах праяў-

ляюць уласцівасці моцных электралітаў — шчолачаў ($NaOH$) і кіслот (H_2SO_4, $HClO_4$). Насупраць, невялікія экза- і эндатэрмічныя цеплавыя эфекты маюць месца пры ўтварэнні маларастваральных гідраксідаў, якія праяўляюць уласцівасці слабых асноў ($Al(OH)_3$, $Mg(OH)_2$, $Fe(OH)_2$) і слабых кіслот (H_2SiO_3, H_2CO_3, H_4SiO_4).

Адносіны гідраксідаў рознай кіслотна-асноўнай прыроды да працэсаў электралітычнай дысацыяцыі паказваюць наступныя прыклады (у кДж):



$$[CsOH]+aq-71{,}1=\{Cs^+\}_{aq}+\{OH^-\}_{aq}$$
$$[NaOH]+aq-43{,}0=\{Na^+\}_{aq}+\{OH^-\}_{aq}$$
моцныя асновы

$$\{NH_3\}+\{H_2O\}-7{,}0=\{NH_4^+\}_{aq}+\{OH^-\}_{aq}$$
слабая аснова

$$\{CO_2\}+\{H_2O\}+13{,}3=\{H^+\}_{aq}+\{HCO_3^-\}_{aq}$$
слабая кіслата

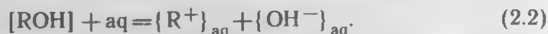
$$\{H_2SO_4\}+aq-96{,}2=\{H^+\}_{aq}+\{HSO_4^-\}_{aq}$$
$$\{HClO_4\}+aq-96{,}7=\{H^+\}_{aq}+\{ClO_4^-\}_{aq}$$
моцныя кіслоты

Так, моцныя асновы і кіслоты ($CsOH$, H_2SO_4 і інш.) растваратоцца і электралітычна дысацыіруюць на іоны ў водных растворах з вялікім экзатэрмічным эфектам; слабыя (NH_4OH, H_2CO_3) дысацыіруюць з невялікім экзатэрмічным і таксама эндатэрмічным эфектамі.

Аднак прыведзеныя прыклады не даюць адказу на пытанне, чаму ў адных выпадках пры растварэнні гідраксіду гідратацыя прыводзіць да ўтварэння кіслаты

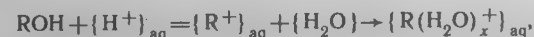
$$[ROH]+aq=\{RO^-\}_{aq}+\{H^+\}_{aq}, \qquad (2.1)$$

а ў іншых выпадках — да ўтварэння асновы



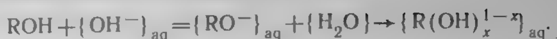
$$[ROH]+aq=\{R^+\}_{aq}+\{OH^-\}_{aq}. \qquad (2.2)$$

Гэта звязана з тым, што гідратацыя па схеме (2.1) пераважае тады, калі сувязь H—O ў гідраксідзе будзе больш палярнай, чым R—O. Гідратацыя ж па схеме (2.2) пераважае ў тым выпадку, калі сувязь R—O гідраксіду больш палярная, чым H—O. Калі ж палярнасці абедзвюх сувязей у злучэнні ROH можна параўнаць па велічыні, гідраксід набывае ўласцівасці і слабай асновы, і слабай кіслаты. Гэту ўласцівасць электралітаў называюць *амфатэрнасцю*. Амфатэрны гідраксід у кіслым асяроддзі паводзіць сябе як аснова:



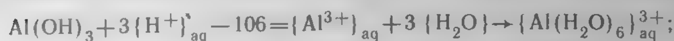
$$ROH+\{H^+\}_{aq}=\{R^+\}_{aq}+\{H_2O\}\rightarrow\{R(H_2O)_x^+\}_{aq},$$

а ў шчолачным — як кіслата:

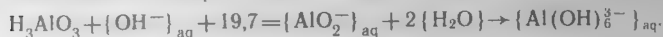


$$ROH + \{OH^-\}_{aq} = \{RO^-\}_{aq} + \{H_2O\} \rightarrow \{R(OH)_x^{1-x}\}_{aq}.$$

Напрыклад, слабаасноўны гідраксід алюмінію раствараецца ў растворах як кіслот, так і шчолачаў, прычым у растворах кіслот больш актыўна (цеплавы эфект у кДж):

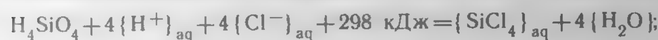


$$Al(OH)_3 + 3\{H^+\}_{aq} - 106 = \{Al^{3+}\}_{aq} + 3\{H_2O\} \rightarrow \{Al(H_2O)_6\}^{3+}_{aq};$$



$$H_3AlO_3 + \{OH^-\}_{aq} + 19{,}7 = \{AlO_2^-\}_{aq} + 2\{H_2O\} \rightarrow \{Al(OH)_6^{3-}\}_{aq}.$$

Насупраць, слабакіслы гідраксід крэмнію са шчолаччу ўзаемадзейнічае экзатэрмічна, з кіслатой працэс эндатэрмічны і практычна не ідзе:

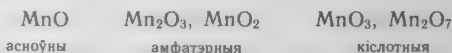


$$H_4SiO_4 + 4\{H^+\}_{aq} + 4\{Cl^-\}_{aq} + 298\ кДж = \{SiCl_4\}_{aq} + 4\{H_2O\};$$

$$H_4SiO_4 + 2\{OH^-\}_{aq} - 79\ кДж = \{SiO_3^{2-}\}_{aq} + 3\{H_2O\}.$$

Такім чынам, гідраксід крэмнію неамфатэрны і можа быць толькі кіслатой, адпаведна аксід SiO_2 — кіслотны.

Змену кіслотных і асноўных уласцівасцей можна назіраць у аксідаў аднаго і таго ж элемента. Так, у металаў ніжэйшыя кіслародныя формы з'яўляюцца асноўнымі, вышэйшыя — кіслотнымі, а прамежкавыя — амфатэрнымі, напрыклад:



MnO	Mn_2O_3, MnO_2	MnO_3, Mn_2O_7
асноўны	амфатэрныя	кіслотныя

У гэтым сямействе злева направа ўбываюць асноўныя і ўзрастаюць кіслотныя ўласцівасці, у выніку чаго асноўны аксід MnO экзатэрмічна ўзаемадзейнічае з кіслатой

$$[MnO] + 2\{H^+\}_{aq} - 119{,}6\ кДж = \{H_2O\} + \{Mn^{2+}\}_{aq},$$

а кіслотны аксід Mn_2O_7 экзатэрмічна ўзаемадзейнічае са шчолачамі

$$0{,}5\,[Mn_2O_7] + \{OH^-\}_{aq} - 67{,}2\ кДж = \{MnO_4^-\}_{aq} + 0{,}5\,\{H_2O\}.$$

Калі падобнае сямейства аксідаў утварае неметал (напрыклад, азот), то агульная тэндэнцыя захоўваецца, але ўласцівасці аксідаў зрушаны ў кірунку павелічэння кіслотнасці ў паслядоўнасці N_2O_3, N_2O_4, N_2O_5:

$$0{,}5\,(N_2O_3) + 0{,}5\,\{H_2O\} - 5{,}2\ кДж = \{H^+\}_{aq} + \{NO_2^-\}_{aq};$$

$$0{,}75\,(N_2O_4) + 0{,}5\,\{H_2O\} - 65{,}6\ кДж = \{H^+\}_{aq} + \{NO_3^-\}_{aq} + (NO);$$

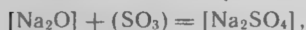
$$0{,}5\,(N_2O_5) + 0{,}5\,\{H_2O\} - 70{,}0\ кДж = \{H^+\}_{aq} + \{NO_3^-\}_{aq}.$$

Акрамя аксідаў асноўнага, кіслотнага і амфатэрнага тыпаў можна выдзеліць так званыя несолеўтваральныя аксіды, якія не ўтвараюць з вадой гідратных форм і не могуць быць ні асноўнымі, ні кіслотнымі. Прыкладам такіх злучэнняў служыць NO. Звычайна да несолеўтваральных аксідаў адносяць CO, хаця пры высокім ціску аксід вугляроду II можа ўзаемадзейнічаць са шчолачамі, утвараючы солі мурашынай кіслаты, напрыклад:

$$CO + KOH \rightarrow HCOOK.$$

Пяройдзем да характарыстыкі солей, *якія ўяўляюць сабой прадукты поўнага ці частковага замяшчэння атамаў вадароду ў кіслотах на атамы металаў або прадукты замяшчэння гідраксільных груп асноў на кіслотныя астаткі.* Солі ўтвараюцца пры ўзаемадзеянні:

кіслотных і асноўных аксідаў



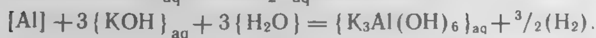
$$[Na_2O] + (SO_3) = [Na_2SO_4],$$

кіслот і асноў

$$2\{NaOH\}_{aq} + \{H_2SO_4\}_{aq} = \{Na_2SO_4\}_{aq},$$

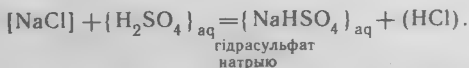
металаў з кіслотамі і шчолачамі

$$[Zn] + 2\{HCl\}_{aq} = \{ZnCl_2\}_{aq} + (H_2),$$



$$[Al] + 3\{KOH\}_{aq} + 3\{H_2O\} = \{K_3Al(OH)_6\}_{aq} + {}^3/_2(H_2).$$

Калі кіслата мае больш аднаго атама вадароду, здольнага замяшчацца на метал, яе называюць *многаасноўнай.* Так, HNO_3 — аднаасноўная, H_2SO_4 — двухасноўная, H_3PO_4 — трохасноўная, а $H_4P_2O_7$ — чатырохасноўная кіслоты. Атамы вадароду ў растворах многаасноўных кіслот замяшчаюцца на атамы металу ступеньчата, у выніку ўтвараюцца кіслыя солі *(гідрасолі)*. Напрыклад, крышталічны хларыд натрыю ўзаемадзейнічае з канцэнтраванай сернай кіслатой па схеме

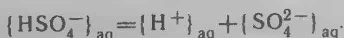


$$[NaCl] + \{H_2SO_4\}_{aq} = \underset{\text{гідрасульфат натрыю}}{\{NaHSO_4\}_{aq}} + (HCl).$$

Гідрасульфат натрыю можа існаваць у выглядзе індывідуальнага крышталічнага злучэння, але пры растварэнні ў вадзе $NaHSO_4$ дысацыіруе

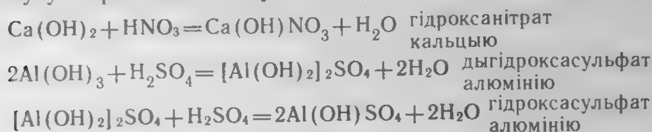
$$[NaHSO_4] + aq = \{Na^+\}_{aq} + \{HSO_4^-\}_{aq}$$

і пры дастаткова вялікім разбаўленні дысацыяцыя ідзе да канца



$$\{HSO_4^-\}_{aq} = \{H^+\}_{aq} + \{SO_4^{2-}\}_{aq}.$$

Калі аснова ўтрымлівае больш адной гідраксільнай групы, здольнай замяшчацца на кіслотны астатак, то яе называюць *многакіслотнай*. Так, NaOH — аднакіслотная, $Ca(OH)_2$—двухкіслотная, $Al(OH)_3$ — трохкіслотная асновы. Гідраксільныя групы ў многакіслотных асновах таксама замяшчаюцца на кіслотны астатак ступеньчата. У выніку ўтвараюцца асноўныя солі *(гідроксасолі)*, напрыклад:



$$Ca(OH)_2 + HNO_3 = Ca(OH)NO_3 + H_2O$$ гідроксанітрат кальцыю

$$2Al(OH)_3 + H_2SO_4 = [Al(OH)_2]_2SO_4 + 2H_2O$$ дыгідроксасульфат алюмінію

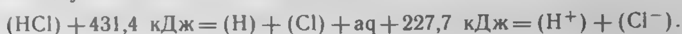
$$[Al(OH)_2]_2SO_4 + H_2SO_4 = 2Al(OH)SO_4 + 2H_2O$$ гідроксасульфат алюмінію

Гідроксасолі пры растварэнні ў вадзе электралітычна дысацыіруюць, утвараючы гідроксаіоны:

$$\{Al(OH)SO_4\} + aq = \{AlOH^{2+}\}_{aq} + \{SO_4^{2-}\}_{aq}.$$

Поўнае замяшчэнне атамаў вадароду ў кіслотах на метал або гідраксільных груп у асновах на кіслотны астатак прыводзіць да ўтварэння сярэдніх солей.

Злучэнні, утвораныя хлорам з іншымі элементамі перыядычнай сістэмы, таксама шматлікія. У адрозненне ад кіслароду хлор можа мець ступені акіслення ад −1 да +7. Аднак дыяганальным аналагам кіслароду ў хлорыстых злучэннях з'яўляецца толькі адназарадны хлор — Cl^-. З вадародам хлор утварае двухатамныя малекулы хларыду вадароду. Іх трываласць такая, што распад на атамы не адбываецца нават пры самых высокіх тэмпературах, аб гэтым сведчыць вялікі эндатэрмічны эфект рэакцыі распаду на атамы — атамізацыя:



$$(HCl) + 431{,}4\ кДж = (H) + (Cl) + aq + 227{,}7\ кДж = (H^+) + (Cl^-).$$

Аднак пры ўзаемадзеянні хларыду вадароду з палярнымі малекуламі вады ў растворы адбываецца гідратацыя іонаў: $\{H^+\}_{aq}$ і $\{Cl^-\}_{aq}$. Гэты працэс экзатэрмічны і ідзе самаадвольна:

$$(HCl) + aq - 95{,}0\ кДж = \{H^+\}_{aq} + \{Cl^-\}_{aq}.$$

У выніку электралітычнай дысацыяцыі водны раствор хларыду вадароду ўзбагачаецца іонамі вадароду і набывае ўласцівасці кіслаты — гэта бескіслародная, моцная, хлорыставадародная ці саляная кіслата.

Пры ўзаемадзеянні з іншымі элементамі перыядычнай табліцы хлор утварае шматлікія злучэнні — хларыды, якія ў залежнасці ад уласцівасцей партнёра (металу ці немета-

лу) могуць быць або солямі хлорыставадароднай кіслаты, або несолепадобнымі хларыдамі. Прыкладам манатоннай змены фізічных і хімічных уласцівасцей ад асноўных да кіслотных і ад солей да несолеўтваральных форм можа служыць сямейства хларыдаў, утвараемых элементамі трэцяга перыяду перыядычнай сістэмы:

$NaCl$, $MgCl_2$	$AlCl_3$	$SiCl_4$, PCl_5, SCl_4 .
солі		несолеўтваральныя рэчывы

Спынімся на растваральнасці і ўзаемадзеянні гэтых злучэнняў з вадой. Хларыд натрыю ўяўляе тыповую соль, якая пры растварэнні ў вадзе ўтварае нейтральны раствор гідратаваных іонаў натрыю і хлору:

$$[NaCl] + aq + 3{,}8 \text{ кДж} = \{Na^+\}_{aq} + \{Cl^-\}_{aq}.$$

Водныя ж растворы $MgCl_2$ і тым больш $AlCl_3$ набываюць усё больш кіслую рэакцыю (гл. падрабязней главу 14). Сумарны працэс растварэння $MgCl_2$ з улікам частковага гідролізу солі працякае па схеме (у кДж)

$$[MgCl_2] + aq - 155 = \{Mg^{2+}\}_{aq} + 2\{Cl^-\}_{aq},$$

$$\{Mg^{2+}\}_{aq} + \{H_2O\} - 42 = \{MgOH^+\}_{aq} + \{H^+\}_{aq}.$$

Растварэнне $SiCl_4$ і тым больш PCl_5 суправаджаецца поўным гідролізам і ўтварэннем дзвюх кіслот, напрыклад:

$$(SiCl_4) + 3\{H_2O\} - 300 \text{ кДж} = [H_2SiO_3] + 4\{H^+\}_{aq} + 4\{Cl^-\}_{aq}.$$

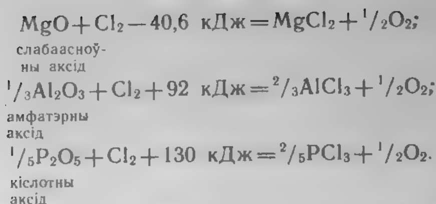
У разглядаемым радзе хларыдаў пры пераходзе ад натрыю да серы ўзаемадзеянне з вадой усё больш набывае характар гідролізу і становіцца найбольш энергетычна выгадным. Апошнія абставіны, а таксама аналогія паміж кіслароднымі і хлорыстымі злучэннямі дазваляюць лічыць, што $NaCl$ валодае асноўнымі ўласцівасцямі, а PCl_5 — кіслотнымі. Аналагічна аксідам узаемадзейнічаюць паміж сабой асноўныя і кіслотныя хларыды, напрыклад:

$$[NaCl] + [AlCl_3] - 25 \text{ кДж} = [NaAlCl_4].$$

Такім чынам, пры пераходзе ад аксідаў да хларыдаў кіслотна-асноўнае ўзаемадзеянне захоўваецца, яно толькі мяняе свае звыклыя формы.

Працэсы замяшчэння кіслароду на хлор у бінарных злучэннях служаць характарыстыкай іх хімічнай прыроды:

$$\underset{\text{асноўны аксід}}{Na_2O} + Cl_2 - 391{,}2 \text{ кДж} = 2NaCl + {}^1/_2O_2;$$



$$MgO + Cl_2 - 40,6 \text{ кДж} = MgCl_2 + {}^1/_2 O_2;$$

слабаасноўны аксід

$${}^1/_3 Al_2O_3 + Cl_2 + 92 \text{ кДж} = {}^2/_3 AlCl_3 + {}^1/_2 O_2;$$

амфатэрны аксід

$${}^1/_5 P_2O_5 + Cl_2 + 130 \text{ кДж} = {}^2/_5 PCl_3 + {}^1/_2 O_2.$$

кіслотны аксід

З гэтага прыкладу відаць, што замяшчэнне кіслароду пры пераходзе ад асноўных да кіслотных аксідаў становіцца энергетычна менш выгадным. Адзначаныя вышэй асаблівасці кіслароду і хлору і іх злучэнняў як раз і адлюстроўваюць іх дыяганальнае падабенства і звязаную з гэтым канкурэнцыю ў хімічных ператварэннях. Як дыяганальныя аналагі кісларод і хлор могуць не поўнасцю, а часткова замяшчаць адзін аднаго ў аксідах і хларыдах, у выніку атрымліваецца асобы клас змешаных злучэнняў, якія называюцца *оксахларыдамі*. Напрыклад, магчыма экзатэрмічная рэакцыя з утварэннем оксатрыхларыду фосфару:

$${}^1/_5 [P_2O_5] + {}^3/_5 [PCl_3] - 41,8 \text{ кДж} = \{POCl_3\}.$$

У той жа час тэндэнцыя да ўтварэння оксахларыдаў памяншаецца па меры пераходу ад кіслотных да асноўных форм аксіду і хларыду. Так, Na_2O і $NaCl$ не ўзаемадзейнічаюць паміж сабой.

Глава 3. ТЫПЫ ХІМІЧНЫХ РЭАКЦЫЙ

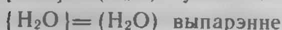
Фазавыя і хімічныя ператварэнні. Рэакцыі абменнага раскладання. Рэакцыі акісляльна-аднаўленчыя.

3.1. ФАЗАВЫЯ І ХІМІЧНЫЯ ПЕРАТВАРЭННІ

Ператварэнні індывідуальнага рэчыва, у выніку якіх змяняюцца структура або агрэгатны стан, але нязменным застаецца яго хімічны састаў, называюць фазавымі. Да такіх адносяць працэсы сублімацыі, выпарэння, плаўлення рэчываў, а таксама іх паліморфныя ператварэнні. *Фаза* — гэта аднародная частка сістэмы індывідуальных рэчываў, яна адрозніваецца ад іншых фаз сістэмы або агрэгатным станам, або будовай. Сістэму, якая складаецца з адной фазы, называюць *гамагеннай*, з дзвюх ці большай колькасці фаз,— *гетэрагеннай*.

Фазавыя ператварэнні адбываюцца толькі ў гетэрагенных сістэмах, дзе хімічны састаў усіх фаз аднолькавы. Напрыклад, у гетэрагеннай сістэме вада — лёд — пара пры 0 °C суіснуюць тры фазы. Яны адрозніваюцца паміж сабой станам (цвёрды, вадкі, газападобны) і структурнымі характарыстыкамі малекулы H_2O. Узаемасувязь фаз у гэтай сістэме апісваюць сукупнасцю ўраўненняў фазавых ператварэнняў:

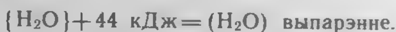
$$[H_2O] = (H_2O) \text{ сублімацыя}$$



$$\{H_2O\} = (H_2O) \text{ выпарэнне}$$

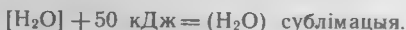
$$[H_2O] = \{H_2O\} \text{ плаўленне пры } 0\,°C$$

Пры тэмпературах вышэй 0 °C у сістэме могуць суіснаваць толькі дзве фазы вада — пара і захоўваецца адно фазавае ператварэнне:



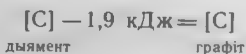
$$\{H_2O\} + 44 \text{ кДж} = (H_2O) \text{ выпарэнне.}$$

Пры тэмпературы ніжэй 0 °C вада замярзае, суіснуюць фазы лёд — пара і захоўваецца адно фазавае ператварэнне:



$$[H_2O] + 50 \text{ кДж} = (H_2O) \text{ сублімацыя.}$$

Прыкладам фазавага ператварэння адной крышталічнай мадыфікацыі ў другую *(паліморфны пераход)* можа служыць ператварэнне дыяменту ў графіт пры тэмпературы вышэй 1000 °C:

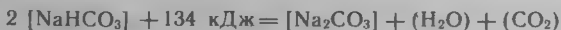


$$\underset{\text{дыямент}}{[C]} - 1{,}9 \text{ кДж} = \underset{\text{графіт}}{[C]}$$

Такія розныя формы гомазлучэнняў аднаго элемента атрымалі назву *алатропных мадыфікацый*. Да падобных фазавых ператварэнняў належыць і самаадвольны паліморфны пераход белага фосфару ў чырвоны. Гэты пераход вельмі марудны пры звычайнай тэмпературы і паскараецца пры награванні або пад дзеяннем святла:

$$[P]_{\text{белы}} - 18{,}4 \text{ кДж} = [P]_{\text{чырвоны}}.$$

Ператварэнні, пры якіх змяняецца хімічны састаў і структура злучэнняў, называюць хімічнымі. Змена агрэгатнага стану можа толькі суправаджаць хімічны працэс, але не быць вызначальнай. Прыкладамі хімічных ператварэнняў могуць служыць тэрмічнае раскладанне гідракарбанату натрыю



$$2\,[NaHCO_3] + 134 \text{ кДж} = [Na_2CO_3] + (H_2O) + (CO_2)$$

і ўзаемадзеянне перманганату шчолачнага металу з хлорыставадароднай кіслатой у водным растворы

$$\{MnO_4^-\}+8\{H^+\}+5\{Cl^-\}-406\ \text{кДж}=\{Mn^{2+}\}+{}^5/_2(Cl_2)+4\{H_2O\}.$$

Адрозненне ў фазавыхператварэннях для гэтых дзвюх рэакцый неістотнае. Прынцыповае адрозненне заключаецца ў тым, што першая рэакцыя ідзе без змены ступені акіслення элементаў у рэагуючых злучэннях, а другая — з яе зменай ($Mn^{7+} \rightarrow Mn^{2+}$, $Cl^- \rightarrow Cl^0$). Гэта адрозненне і пакладзена ў аснову класіфікацыі хімічных ператварэнняў, якія падзяляюцца на *рэакцыі абменнага раскладання і акісляльна-аднаўленчыя.* Уяўленне аб ступені акіслення атамаў у злучэннях складаецца з наступных палажэнняў:

1. Калі ў злучэнні звязаны паміж сабой атамы аднаго і таго ж элемента, то іх ступень акіслення прымаюць роўнай нулю, прыкладам служаць простыя рэчывы (O_2), (H_2), [Fe], [S].

2. Атамы элементаў IA- і IIA-падгруп (шчолачныя і шчолачна-зямельныя элементы) у гетэразлучэннях маюць ступень акіслення +1 і +2 адпаведна (Na_2O, $CaCl_2$).

3. Атамы кіслароду ў гетэразлучэннях адносна атамаў іншых элементаў (акрамя фтору) маюць ступень акіслення −2 (H_2O, P_2O_5, H_2SiO_3). Аднак ступень акіслення кіслароду ў пераксідах (H_2O_2) роўна −1, а ў надпераксідах −0,5.

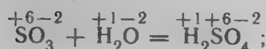
4. Атамы вадароду ў гетэразлучэннях з атамамі неметалаў (вуглярод, крэмній, элементы падгрупы азоту, кіслароду, галагенаў) маюць ступень акіслення +1 (CH_4, NH_3, H_2SO_4, KOH).

5. Атамы вадароду ў злучэннях з элементамі IA- і IIA-падгруп маюць ступень акіслення −1 (NaH, CaH_2, $LiAlH_4$).

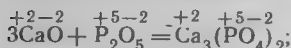
Паняцце ступені акіслення надзвычайна важнае для састаўлення ўраўненняў хімічных рэакцый, паколькі асновай для такіх ураўненняў служыць *фундаментальны закон захавання зараду.* Гэта значыць, што *якімі б шляхамі ні ішла рэакцыя, якія б прамежкавыя і канечныя прадукты пры гэтым ні ўтвараліся, сумарны зарад сістэмы рэчываў да і пасля рэакцыі застаецца нязменным.* Для выканання закону абыякава, ці ідзе гаворка аб сапраўдным зарадзе іонаў, ці аб фармальным зарадзе атамаў элементаў, якія ўваходзяць у састаў злучэнняў.

3.2. РЭАКЦЫІ АБМЕННАГА РАСКЛАДАННЯ

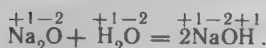
Рэакцыі абменнага раскладання *ідуць без змянення ступені акіслення элементаў у злучэннях*. Прыкладамі такіх рэакцый могуць служыць працэсы кіслотна-асноўнага ўзаемадзеяння аксідаў розных элементаў:



$$\overset{+6-2}{SO_3} + \overset{+1-2}{H_2O} = \overset{+1+6-2}{H_2SO_4};$$



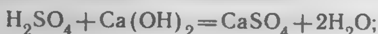
$$\overset{+2-2}{3CaO} + \overset{+5-2}{P_2O_5} = \overset{+2\ \ +5-2}{Ca_3(PO_4)_2};$$



$$\overset{+1-2}{Na_2O} + \overset{+1-2}{H_2O} = \overset{+1-2+1}{2NaOH}.$$

Прыняўшы ступені акіслення атамаў кіслароду і вадароду роўнымі -2 і $+1$ адпаведна, для астатніх атамаў атрымліваем зарады нязменнымі як да, так і пасля рэакцыі. Такі ж тып рэакцыі мае месца і ў выпадку працэсаў:

нейтралізацыі кіслот асновамі



$$H_2SO_4 + Ca(OH)_2 = CaSO_4 + 2H_2O;$$

$$2H_2SO_4 + Ca(OH)_2 = Ca(HSO_4)_2 + 2H_2O;$$

гідроліза солей

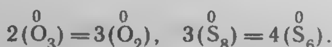
$$2CuSO_4 + H_2O = (CuOH)_2SO_4 + H_2SO_4;$$

рэакцый асаджэння

$$AgNO_3 + HCl = \downarrow AgCl + HNO_3;$$

$$Na_2SO_4 + BaCl_2 = \downarrow BaSO_4 + 2NaCl.$$

Да рэакцый абменнага раскладання далучаюць працэсы ўтварэння і разбурэння газападобных мнагаатамных гомазлучэнняў. Вядома, што пераважная большасць элементаў перыядычнай сістэмы ў газападобным стане існуе не толькі ў атамарным, але і ў малекулярным стане. Так, вядомы формы кіслароду — O_2, O_3, серы — ад S_2 да S_8, фосфару — P_2, P_4 і г. д. Паміж гэтымі формамі ў залежнасці ад умоў асяроддзя адбываюцца ўзаемаператварэнні, напрыклад:

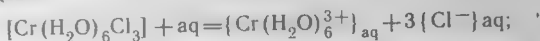


$$2(\overset{0}{O_3}) = 3(\overset{0}{O_2}), \quad 3(\overset{0}{S_8}) = 4(\overset{0}{S_6}).$$

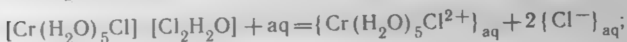
Разнавіднасцю рэакцый абменнага раскладання з'яўляюцца хімічныя ператварэнні, якія ідуць з удзелам *комплексных злучэнняў*, што ўтвараюцца за кошт укаранення адной ці некалькіх малекул або іонаў (H_2O, NH_3, OH^-, F^-, CN^-) у структуру другога злучэння без змены

ступені акіслення складаючых гэта злучэнне атамаў. Пры гэтым утвараемае комплекснае злучэнне па ўласцівасцях з'яўляецца новым, г. зн. адрозніваецца ад сумы ўласцівасцей зыходных рэчываў.

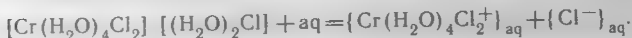
Хімічныя ўласцівасці комплексных злучэнняў залежаць ад яго малекулярнай структуры, якая можа быць рознай у злучэннях аднаго і таго ж саставу. Напрыклад, злучэнне $CrCl_3 \cdot 6H_2O$ ў крышталічным стане існуе ў трох розных комплексных формах: $Cr(H_2O)_6Cl_3$, $Cr[(H_2O)_5Cl]\{Cl_2H_2O\}$ і $Cr[(H_2O)_4Cl_2]\{Cl \cdot 2H_2O\}$ (унутраны, бліжэйшы да атамаў хрому слой прадстаўлены групамі ў прамавугольных дужках, а знешні ў фігурных дужках). Усе структурныя разнастайнасці $Cr(H_2O)_6Cl_3$ пры растварэнні ў вадзе ўтвараюць іоны рознага саставу і будовы:



$$[Cr(H_2O)_6Cl_3] + aq = \{Cr(H_2O)_6^{3+}\}_{aq} + 3\{Cl^-\}aq;$$



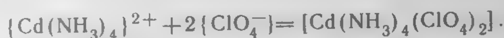
$$[Cr(H_2O)_5Cl]\ [Cl_2H_2O] + aq = \{Cr(H_2O)_5Cl^{2+}\}_{aq} + 2\{Cl^-\}_{aq};$$



$$[Cr(H_2O)_4Cl_2]\ [(H_2O)_2Cl] + aq = \{Cr(H_2O)_4Cl_2^+\}_{aq} + \{Cl^-\}_{aq}.$$

Растворы гэтых трох ізамераў розныя па электрычнай праводнасці, фізічных і хімічных уласцівасцях.

Хімічныя ператварэнні комплексных злучэнняў найбольш цікава і разнастайна ажыццяўляюцца ў растворах. Калі зліць растворы з іонамі Cd^{2+} і перхларату натрыю $NaClO_4$, то ніякіх бачных змен не адбудзецца, таму што ўтвараемы пры гэтым перхларат кадмію $Cd(ClO_4)_2$ — добра растваральнае рэчыва. Насупраць, калі ў раствор, які ўтрымлівае іоны $\{Cd(NH_3)_2\}^{2+}$, дабавіць перхларат натрыю, то выпадзе маларастваральны асадак



$$\{Cd(NH_3)_4\}^{2+} + 2\{ClO_4^-\} = [Cd(NH_3)_4(ClO_4)_2].$$

Другім прыкладам можа служыць амаль бясколерны раствор солі жалеза са ступенню акіслення +2. Калі да гэтага раствору дабавіць цыяністы калій, то першапачаткова выпадзе карычневы асадак, цыяніду жалеза

$$\{Fe\}^{2+} + 2\{CN\}^- = [Fe(CN)_2],$$

але пры далейшым прыбаўленні KCN асадак растворыцца:

$$[Fe(CN)_2] + 4\{CN\}^- = \{Fe(CN)_6\}^{4-}.$$

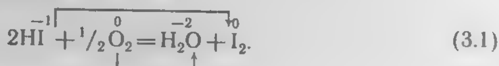
З такога раствору жалеза (яго ступень акіслення не змяняецца) не асаджаецца ні аміякам, ні шчолаччу. Акісленне жалеза ў комплексным іоне $Fe(CN)_6^{4-}$ адбываецца з цяжкасцю, у той час, як іон Fe^{2+} пры звычайных умовах лёгка акісляецца кіслародам паветра.

3.3. АКІСЛЯЛЬНА-АДНАЎЛЕНЧЫЯ РЭАКЦЫІ

Акісляльна-аднаўленчыя рэакцыі *ідуць са зменай ступені акіслення аднаго або некалькіх элементаў, што ўваходзяць у састаў рэагуючых злучэнняў.* У гэтых рэакцыях акісляльнікамі называюць элементы, якія пры аднаўленні паніжаюць сваю ступень акіслення; адноўнікамі — элементы, якія пры акісленні павышаюць сваю ступень акіс-

лення. Гэтыя змены ступені акіслення атамаў можна ўмоўна звязаць з працэсамі далучэння ці аддачы электронаў.

Да рэакцый акіслення — аднаўлення трэба перш за ўсё аднесці працэсы, якія ідуць з удзелам простых рэчываў, напрыклад:



$$2\overset{-1}{HI}+{}^1/{}_2\overset{0}{O}_2=H_2\overset{-2}{O}+\overset{0}{I}_2. \qquad (3.1)$$

Тут акісляльнікам з'яўляецца малекулярны кісларод са ступенню акіслення, роўнай нулю, а адноўнікам — атам ёду ў HI, які мае ступень акіслення —1. Працэс акіслення — аднаўлення можна адлюстраваць схематычна:

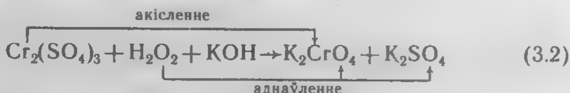
адноўнік $\overset{-1}{I}$ акісляецца да $\overset{0}{I}$: $2\overset{-1}{I}-2\bar{e}\rightarrow \overset{0}{I}_2$;

акісляльнік $\overset{0}{O}$ аднаўляецца да $\overset{-2}{O}$: $\overset{0}{O}+2\bar{e}\rightarrow \overset{-2}{O}$.

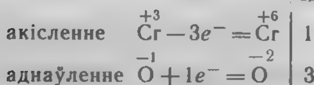
Падсумоўваючы гэтыя дзве паўрэакцыі так, каб выніковы зарад поўнай рэакцыі быў роўны нулю, атрымліваем поўную акісляльна-аднаўленчую рэакцыю (3.1). Такі метад разліку стэхіяметрычных каэфіцыентаў акісляльна-аднаўленчых рэакцый атрымаў назву *метаду малекулярна-электроннага балансу.*

Разгледзім акісляльна-аднаўленчыя рэакцыі з удзелам пераксіду вадароду H_2O_2 і пераксідных злучэнняў саставу R_1—O—O—R_2, утрымліваючых ланцужок з двух атамаў кіслароду —O—O—, які з'яўляецца нібыта фрагментам гомазлучэння з двух атамаў кіслароду, убудаваных у гетэразлучэнне. Ступень акіслення такіх атамаў кіслароду адносна адзін аднаго фармальна прымаецца роўнай нулю, ■ па адносінах да груповак R_1 і R_2 — роўнай —1. Дзякуючы гэтаму пераксідныя злучэнні могуць прымаць удзел у рэакцыях у якасці і акісляльніка, і адноўніка.

1. Пераксід вадароду ў якасці акісляльніка:



$$Cr_2(SO_4)_3+H_2O_2+KOH\rightarrow K_2CrO_4+K_2SO_4 \qquad (3.2)$$



акісленне	$\overset{+3}{Cr}-3e^-=\overset{+6}{Cr}$	1
аднаўленне	$\overset{-1}{O}+1e^-=\overset{-2}{O}$	3

У якасці каэфіцыентаў у левую частку рэакцыі (3.2) уводзім атрыманыя з балансу зарадаў акісляльна-аднаўленчыя множнікі 1 і 3, атрымліваючы

$$Cr_2(SO_4)_3+3H_2O_2+KOH\rightarrow K_2CrO_4+K_2SO_4. \qquad (3.3)$$

Пасля гэтага робім разлік каэфіцыентаў абменнага раскладання, што

ў дадзеным выпадку дасягаецца ўраўноўваннем колькасці атамаў хрому і фрагментаў SO_4^{2-} у левай і правай частках выразу (3.3):

$$Cr_2(SO_4)_3+3H_2O_2+KOH \rightarrow 2K_2CrO_4+3K_2SO_4. \qquad (3.4)$$

Колькасць атамаў калію ў правай частцы ўраўнення (3.4) стала роўнай дзесяці, таму і ў левай частцы перад KOH ставім каэфіцыент 10:

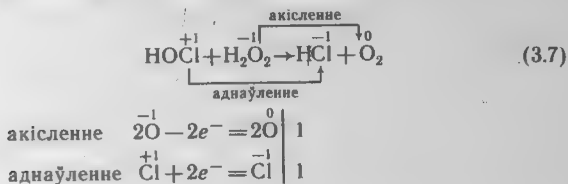
$$Cr_2(SO_4)_3+3H_2O_2+10KOH \rightarrow 2K_2CrO_4+3K_2SO_4. \qquad (3.5)$$

У левай частцы выразу (3.5) атрымалася на 16 атамаў вадароду і 8 атамаў кіслароду больш, чым у правай, значыць, у правую частку ўраўнення (3.5) дадаём 8 моляў вады і атрымліваем

$$Cr_2(SO_4)_3+3H_2O_2+10KOH=2K_2CrO_4+3K_2SO_4+8H_2O. \qquad (3.6)$$

Такім чынам, выраз (3.2) набыў завершаную форму (3.6).

2. Пераксід вадароду ў якасці адноўніка:

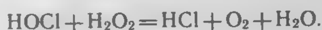


$$HO\overset{+1}{Cl}+H_2\overset{-1}{O_2}\rightarrow H\overset{-1}{Cl}+\overset{0}{O_2} \qquad (3.7)$$

акісленне $2\overset{-1}{O}-2e^-=2\overset{0}{O}$ | 1

аднаўленне $\overset{+1}{Cl}+2e^-=\overset{-1}{Cl}$ | 1

Як відаць са схемы, акісляльна-аднаўленчыя множнікі ў гэтай рэакцыі роўныя 1. Застаецца завяршыць баланс часткі рэакцыі, якая адносіцца да абменнага раскладання, г. зн. працякае без змены ступені акіслення элементаў у злучэннях. У левай частцы схемы (3.7) лішкавымі з'яўляюцца 2 атамы вадароду і 1 атам кіслароду. Такім чынам, для выканання ўмовы рэчыўнага балансу ў правую частку схемы дадаём 1 моль вады:



$$HOCl+H_2O_2=HCl+O_2+H_2O.$$

Метад малекулярна-электроннага балансу рэкамендуецца для выкарыстання і ў тых выпадках, калі акісляльна-аднаўленчыя рэакцыі адбываюцца тэрмічным шляхам, а не ў растворах электралітаў, дзе хімічныя злучэнні электралітычна дысацыіруюць.

Прыкладам могуць служыць рэакцыі:
тэрмічнага раскладання

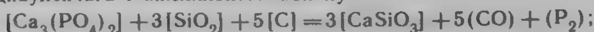
$$[KIO_3]=[KI]+{}^3/_2(O_2);$$

$$[CuCl_2]=[CuCl]+{}^1/_2(Cl_2);$$

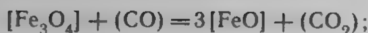
$$2[KMnO_4]=[K_2MnO_4]+[MnO_2]+(O_2);$$

$$2[TiCl_3]=[TiCl_2]+(TiCl_4),$$

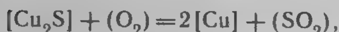
аднаўленчага і акісляльнага абпалу



$$[Ca_3(PO_4)_2]+3[SiO_2]+5[C]=3[CaSiO_3]+5(CO)+(P_2);$$

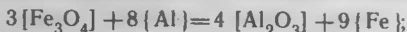


$$[Fe_3O_4] + (CO) = 3[FeO] + (CO_2);$$



$$[Cu_2S] + (O_2) = 2[Cu] + (SO_2),$$

высокатэмпературнай аксіднай і галагеніднай металатэрміі

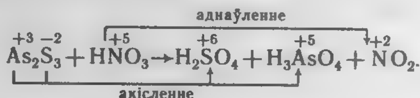


$$3[Fe_3O_4] + 8\{Al\} = 4[Al_2O_3] + 9\{Fe\};$$

$$(TiCl_4) + 2\{Mg\} = [Ti] + 2\{MgCl_2\}.$$

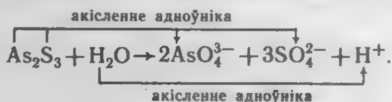
Інакш разлічваюць каэфіцыенты іонных акісляльна-аднаўленчых рэакцый у водных растворах з дапамогай метаду іонна-электроннага балансу.

У якасці прыкладу разгледзім акісленне сульфіду мыш'яку As_2S_3 канцэнтраванай азотнай кіслатой:



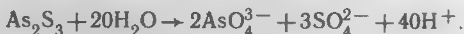
$$\overset{+3}{As_2}\overset{-2}{S_3} + H\overset{+5}{N}O_3 \rightarrow H_2\overset{+6}{S}O_4 + H_3\overset{+5}{As}O_4 + \overset{+2}{N}O_2.$$

Умоўна падзелім увесь працэс на дзве іонныя паўрэакцыі акіслення і аднаўлення. Паўрэакцыя акіслення As_2S_3, з удзелам малекул вады ў якасці дадатковага адноўніка можа быць запісана наступным чынам:



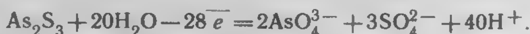
$$As_2S_3 + H_2O \rightarrow 2AsO_4^{3-} + 3SO_4^{2-} + H^+.$$

Паколькі ў правай частцы схемы маюцца 20 атамаў кіслароду, у левай частцы перад H_2O неабходна паставіць каэфіцыент 20, адпаведна ў правай частцы перад іонамі вадароду трэба паставіць каэфіцыент 40:



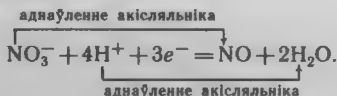
$$As_2S_3 + 20H_2O \rightarrow 2AsO_4^{3-} + 3SO_4^{2-} + 40H^+.$$

Увядзеннем гэтых каэфіцыентаў атрымліваюць баланс па колькасці атамаў, але не па зарадах іонаў, бо сумарны зарад левай часткі роўны нулю, а правай +28. Значыць, поўны баланс гэтай паўрэакцыі будзе мець месца, калі з левай часткі вылічыць 28 адзінкавых зарадаў:



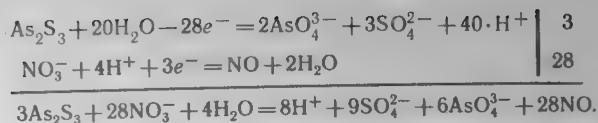
$$As_2S_3 + 20H_2O - 28\bar{e} = 2AsO_4^{3-} + 3SO_4^{2-} + 40H^+.$$

Паўрэакцыя аднаўлення азотнай кіслаты HNO_3 можа быць запісана аналагічным чынам:



$$NO_3^- + 4H^+ + 3e^- = NO + 2H_2O.$$

Складанне гэтых дзвюх паўрэакцый трэба выконваць так, каб сумарны зарад сістэмы рэчываў стаў роўны нулю:

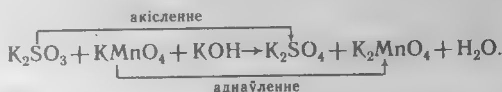


$$\begin{array}{l|l} As_2S_3 + 20H_2O - 28e^- = 2AsO_4^{3-} + 3SO_4^{2-} + 40 \cdot H^+ & 3 \\ NO_3^- + 4H^+ + 3e^- = NO + 2H_2O & 28 \end{array}$$

$$3As_2S_3 + 28NO_3^- + 4H_2O = 8H^+ + 9SO_4^{2-} + 6AsO_4^{3-} + 28NO.$$

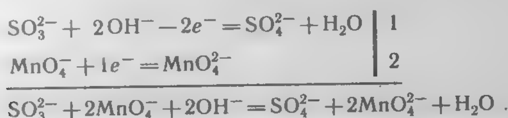
Атрыманае ўраўненне цалкам адпавядае патрабаванням балансу па колькасці атамаў і па зарадах.

У якасці другога прыкладу разліку стэхіяметрычных каэфіцыентаў іонных акісляльна-аднаўленчых рэакцый метадам іонна-электроннага балансу разгледзім працэс



$$K_2SO_3 + KMnO_4 + KOH \rightarrow K_2SO_4 + K_2MnO_4 + H_2O.$$

Запішам у іоннай форме дзве паўрэакцыі акіслення SO_3^{2-} і OH^- і аднаўлення MnO_4^-:



$$\begin{array}{l|l} SO_3^{2-} + 2OH^- - 2e^- = SO_4^{2-} + H_2O & 1 \\ MnO_4^- + 1e^- = MnO_4^{2-} & 2 \end{array}$$

$$SO_3^{2-} + 2MnO_4^- + 2OH^- = SO_4^{2-} + 2MnO_4^{2-} + H_2O.$$

Атрыманае іоннае ўраўненне з'яўляецца збалансаваным і па колькасці атамаў, і па зарадах.

Для рэакцый акіслення-аднаўлення з удзелам арганічных злучэнняў характэрна тое, што ў адных і тых жа злучэннях атама вугляроду ў адносінах да розных элементаў трэба прыпісваць розныя ступені акіслення. Ступень акіслення вугляроду ў злучэннях з азотам, серай, кіслародам, галагенамі прымаецца роўнай +4, у аксідзе вугляроду CO роўная +2, у злучэннях з вадародам ад —4 да —1, у злучэннях атама вугляроду адзін з адным — 0.

У радзе хлорвытворных метану ступень акіслення вугляроду можа мяняцца ад —4 да +4 (калі лічыць ступень акіслення хлору роўнай —1, а вадароду +1):

$$\overset{-4}{C}H_4,\ \overset{-2}{C}H_3Cl,\ \overset{0}{C}H_2Cl_2,\ \overset{+2}{C}HCl_3,\ \overset{+4}{C}Cl_4.$$

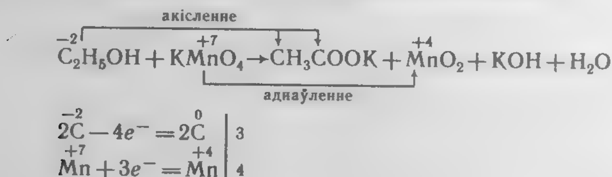
У гамалагічным радзе замешчаных метану фармальны зарад атама вугляроду ў этане C_2H_6 роўны —3, этаноле C_2H_6O —2, воцатным альдэгідзе C_2H_4O —1, воцатнай кіслаце $C_2H_4O_2$ —0. Ступень акіслення вугляроду залежыць ад кратнасці сувязі вуглярод — вуглярод у злучэнні.

Напрыклад, у этане $\overset{-3}{C}_2H_6$ (адзінарная сувязь C—C),

этылене $\overset{-2}{C}_2H_4$ (двайная сувязь C=C), ацэтылене $\overset{-1}{C}_2H_4$ (трайная сувязь C≡C).

Варта адзначыць, што ступень акіслення вугляроду ў арганічных злучэннях вызначаюць толькі суадносіны атамаў элементаў у формуле (вугляроду, вадароду, кіслароду і інш.) і яна не звязана з іх узаемным размяшчэннем. Таму ступень акіслення вугляроду ў ізамерах не змяняецца пры пераходзе ад адной структуры да другой. Прыкладам могуць служыць аднолькавыя па саставу, але розныя па будове і хімічнай прыродзе малекулы этылавага спірту C_2H_5OH і дыметылавага эфіру $(CH_3)_2O$, у якіх сумарная ступень акіслення вугляроду роўна —2.

У якасці прыкладу разгледзім працэс акіслення этылавага спірту да воцатнай кіслаты перманганатам калію, карыстаючыся для разліку каэфіцыентаў метадам малекулярна-электроннага балансу:



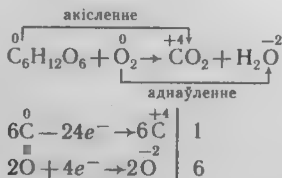
$$\overset{-2}{C}_2H_5OH + K\overset{+7}{Mn}O_4 \rightarrow CH_3COOK + \overset{+4}{Mn}O_2 + KOH + H_2O$$

$$2\overset{-2}{C} - 4e^- = 2\overset{0}{C} \quad | \ 3$$
$$\overset{+7}{Mn} + 3e^- = \overset{+4}{Mn} \quad | \ 4$$

Расставіўшы акісляльна-аднаўленчыя каэфіцыенты, атрымаем ураўненне рэакцыі

$$3C_2H_5OH + 4KMnO_4 = 3CH_3COOK + 4MnO_2 + KOH + 4H_2O.$$

У якасці другога прыкладу разгледзім рэакцыю акіслення глюкозы $C_6\overset{+1}{H}_{12}\overset{-2}{O}_6$ кіслародам:



$$\overset{0}{C}_6H_{12}O_6 + \overset{0}{O}_2 \rightarrow \overset{+4}{C}O_2 + H_2\overset{-2}{O}$$

$$6\overset{0}{C} - 24e^- \rightarrow 6\overset{+4}{C} \quad | \ 1$$
$$2O + 4e^- \rightarrow 2\overset{-2}{O} \quad | \ 6$$

Расставім акісляльна-аднаўленчыя каэфіцыенты

$$C_6H_{12}O_6 + 6O_2 \rightarrow 6CO_2$$

і завяршым рашэнне разлікам каэфіцыентаў працэсу абменнага раскладання (з улікам утварэння вады):

$$C_6H_{12}O_6 + 6O_2 = 6CO_2 + 6H_2O.$$

Частка II. АСНОВЫ ХІМІЧНАЙ ТЭРМАДЫНАМІКІ І КІНЕТЫКІ

Глава 4. ТЭРМАХІМІЯ

Цеплата і работа. Цеплавы эфект рэакцыі і энтальпія. Закон Геса. Тэрмахімічныя ураўненні.

4.1. ЦЕПЛАТА І РАБОТА

Асноўнай неад'емнай уласцівасцю матэрыі з'яўляецца *рух*, без якога нельга ўявіць матэрыю. *Мерай руху* служыць *энергія*, якая ў залежнасці ад віду руху прымае розныя формы. Узаемадзеянні целаў праяўляюцца ў абмене рухам, г. зн. энергіяй. Найбольш важныя для хіміі формы абмену энергіяй паміж целамі — *цеплата* і *работа*.

Цеплата ўяўляе сабой колькасную меру хаатычнага руху часціц, якія ўтвараюць дадзенае цела або сістэму (малекул, атамаў, электронаў і т. п.). Пры гэтым у працэсе самаадвольнага абмену энергіяй у форме цеплаты частка энергіі цела з больш высокай тэмпературай перадаецца целам з больш нізкай тэмпературай да іх выраўноўвання.

Аб прыродзе цеплаты каля 300 гадоў таму былі выказаны дзве гіпотэзы, адна з якіх была сфармулявана Г. Галілеем (1613). Ен лічыў, што цеплата — некаторае «рэчыва», здольнае без перашкод пранікаць ва ўсе звычайныя рэчывы і прадметы і выходзіць з іх. Пазней гэта «рэчыва» атрымала назву «цепларод». Змена колькасці «цеплароду» мяняе тэмпературу целаў, пры поўнай яго адсутнасці дасягаецца «абсалютны нуль». Гэта гіпотэза была поўнасцю абвергнута, бо дакладныя доследныя праверкі не дазволілі выявіць змену масы целаў пры награванні і ахалоджванні. Праўда, у XX ст. у сувязі са стварэннем тэорыі адноснасці было даказана, што маса гарачага цела большая, чым халоднага, аднак гэтыя змены ляжаць далёка за межамі магчымасці тэхнікі ўзважвання.

Згодна з гіпотэзай Ф. Бэкона, цеплата праяўляецца ў выніку руху часціц, якія ўтвараюць целы. Вялікая роля ў развіцці і далейшай распрацоўцы гэтай тэорыі належыла М. В. Ламаносаву. Аднак і гэта гіпотэза, хоць яна і больш блізкая да ісціны, аказалася няправільнай, бо ў адпаведнасці з ёй цеплата была ўласцівасцю сістэмы, у той час як у XIX ст. навука прыйшла да вельмі важнай высновы — *цеплата ні ў якім выглядзе не ўтрымліваецца ў сістэме і не з'яўляецца яе ўласцівасцю.*

Аднак пры вымярэнні колькасці цеплаты метадамі каларыметрыі яе ўмоўна лічаць уласцівасцю сістэмы. Такое дапушчэнне парушае тэарэтычную строгасць, але не ўплывае на дакладнасць і сэнс вынікаў каларыметрычных даследаванняў. Прыбор, з дапамогай якога вымяраюць колькасць цеплаты, што выдзяляецца ці паглынаецца рэчывам пры яго

хімічным ператварэнні, называюць *каларыметрам*. Сучасныя каларыметры дазваляюць праводзіць даследаванні ў шырокім інтэрвале тэмператур, вымяраць цеплавыя эфекты ад малых долей да тысяч джоўляў. Існуюць каларыметры, прызначаныя для вызначэння цеплаёмістасці рэчываў у розных агрэгатных станах, цяплот згарання ў розных акісляльных асяроддзях, цяплот растварэння рэчываў і разбаўлення вадкасцей, скрытых цяплот фазавых ператварэнняў.

Работа, насупраць, *з'яўляецца колькаснай мерай упарадкаванага руху* або перамяшчэння часціц у некаторым накіраваным сілавым полі. Напрыклад, работу A расшырэння сістэмы ад першапачатковага аб'ёму V_1 да канчатковага V_2 пад уздзеяннем пастаяннага ціску ($p=\mathrm{const}$) выражаюць суадносінамі

$$A=p(V_2-V_1),$$

а работу гальванічнага элемента — здабыткам колькасці электрычнасці q на рознасць электродных патэнцыялаў φ_2 і φ_1:

$$A=q(\varphi_2-\varphi_1).$$

Ператварэнне адной формы руху ў другую заўжды ажыццяўляецца ў строга эквівалентных суадносінах. Эквівалентнасць узаемаператварэнняў розных відаў энергіі* даказана ўсім шматвяковым вопытам чалавецтва і таму з'яўляецца натуральным законам, вядомым як закон захавання энергіі. Гэта азначае, што калі да сістэмы ці сукупнасці рэчываў падвесці некаторую колькасць цеплаты Q, то ў агульным выпадку яна можа расходавацца на: 1) змену ўнутранай энергіі сістэмы ΔU (змену інтэнсіўнасцей паступальнага, вярчальнага і вагальнага рухаў унутры малекул і крышталёў); 2) здзяйсненне работы A супраць сіл, якія дзейнічаюць звонку на дадзеную сістэму (знешні ціск, паверхневае нацяжэнне і г. д.).

4.2. ЦЕПЛАВЫ ЭФЕКТ РЭАКЦЫІ І ЭНТАЛЬПІЯ

Матэматычна закон захавання энергіі можна запісаць

$$Q=\Delta U+A. \qquad (4.1)$$

Калі на сістэму целаў не дзейнічаюць ніякія сілы, акрамя

* У СІ адзінкай энергіі (цеплата; работа) з'яўляецца джоўль (Дж), роўны рабоце сілы ў 1 ньютан (Н) на шляху ў 1 м, 1 Дж=1Н·1м. Другая важная адзінка вымярэння энергіі — электронвольт/моль. Адзін эВ/моль роўны энергіі, набываемай $N_A e$ элементарнымі электрычнымі зарадамі (N_A — пастаянная Авагадра, e — зарад электрона) пры праходжанні праз поле з рознасцю патэнцыялаў 1В; 1 эВ=96 487 Дж.

пастаяннага ціску, то работа можа быць выражана здабыткам

$$A_p^* = p(V_2 - V_1) = p\Delta V. \qquad (4.2)$$

Падставіўшы выраз (4.2) ва ўраўненне (4.1), атрымаем

$$Q_p = \Delta U + p\Delta V. \qquad (4.3)$$

Калі ΔU ўявіць у выглядзе двух энергетычных узроўняў $(U_2 - U_1)$, то суадносіны (4.3) будуць выглядаць

$$Q_p = (U_2 - U_1) + p(V_2 - V_1) = (U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1). \qquad (4.4)$$

Выраз

$$U + pV \equiv H \qquad (4.5)$$

атрымаў назву *энтальпіі* або *цеплазмяшчальнасці* (H). Падставіўшы (4.5) у (4.4), атрымаем

$$Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H.$$

Такім чынам, *змена энтальпіі ΔH — гэта цеплавы эфект рэакцыі пры ўмове пастаянства ціску*. Пры больш канкрэтнай умове, г. зн. пры $p = 1{,}013 \cdot 10^5$ Па, для энтальпіі ўводзіцца абазначэнне ΔH°.

Змена энтальпіі рэакцыі толькі ў невялікай ступені залежыць ад тэмпературы. Залежнасць ΔH ад тэмпературы (і ціску) вызначаюць зменай цеплаёмістасці ΔC_p у працэсе хімічнай рэакцыі ці фазавага ператварэння

$$\Delta H^\circ_{T_2} = \Delta H^\circ_{T_1} + \Delta C_p (T_2 - T_1).$$

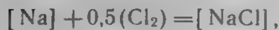
Паколькі значэнне ΔC_p у працэсе рэакцыі звычайна малое, то велічыня ΔH° у першым прыбліжэнні практычна не залежыць ад тэмпературы, $\Delta H^\circ_{T_1} = \Delta H^\circ_{T_2}$. У разліках цеплавых эфектаў пры любых тэмпературах звычайна карыстаюцца стандартнымі значэннямі ΔH°_{298}, якія атрыманы пры 25 °C.

У якасці стандартных тэрмахімічных характарыстык індывідуальных рэчываў, неабходных для разліку цеплавых эфектаў хімічных рэакцый ΔH°_{298}, прыняты:

1. Цяплоты (энтальпіі) утварэння 1 моля злучэнняў у зададзеным агрэгатным стане з простых рэчываў $\Delta H^\circ_{f,\,298}$ (ці $\Delta f H^\circ_{298}$), напрыклад:

* Ніжні індэкс у сімвалаў работы, цеплаты і цеплаёмістасці ўказвае на пастаянства ціску; у хіміі звычайна даводзіцца мець справу з такой умовай.

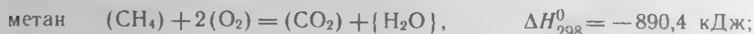
$0{,}5(N_2) + 1{,}5(H_2) = (NH_3), \qquad \Delta H^0_{f,\,298} = -46{,}0$ кДж;



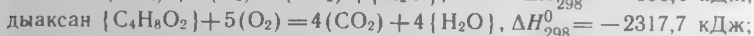
$[Na] + 0{,}5(Cl_2) = [NaCl], \qquad \Delta H^0_{f,\,298} = -410{,}9$ кДж;

$[Cu] + [S] + 4{,}5(O_2) + 5(H_2) = [CuSO_4 \cdot 5H_2O], \quad \Delta H^0_{f,\,298} = -2278$ кДж.

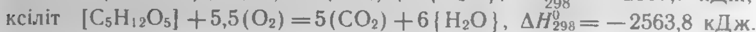
2. Цяплоты згарання арганічных рэчываў ΔH^0_{298} у кіслародзе з утварэннем газападобнага CO_2, вадкай H_2O і іншых прадуктаў рэакцыі пры $P = 1{,}013 \cdot 10^5$ Па і тэмпературы 298 К, напрыклад:



метан $(CH_4) + 2(O_2) = (CO_2) + \{H_2O\}, \qquad \Delta H^0_{298} = -890{,}4$ кДж;



дыаксан $\{C_4H_8O_2\} + 5(O_2) = 4(CO_2) + 4\{H_2O\}, \quad \Delta H^0_{298} = -2317{,}7$ кДж;



ксіліт $[C_5H_{12}O_5] + 5{,}5(O_2) = 5(CO_2) + 6\{H_2O\}, \quad \Delta H^0_{298} = -2563{,}8$ кДж.

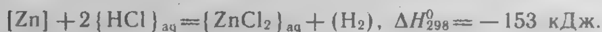
Найбольш зручнымі і прымяняльнымі для разлікаў і аналізу хімічных рэакцый з'яўляюцца *цяплоты ўтварэння злучэнняў з простых рэчываў*. Гэтыя характарыстыкі ў далейшым будуць служыць асновай апісання і аналізу энергетыкі хімічных рэакцый. Эксперыментальныя значэнні $\Delta H^0_{f,\,298}$ даследаваных хімічных злучэнняў зведзены ў табліцы і шырока выкарыстоўваюцца ў якасці даведачных даных (гл. дадатак IV).

4.3. ЗАКОН ГЕСА

Раздзел хіміі, у якім разглядаюць цеплавыя эфекты хімічных і фазавыхператварэнняў, а таксама некаторыя іншыя цеплавыя ўласцівасці рэчываў, названы *тэрмахіміяй*, а ўраўненні рэакцый з указаннем цеплавога эфекту атрымалі назву *тэрмахімічных*. У падобных ураўненнях цеплавы эфект рэакцыі або непасрэдна ўводзяць ва ўраўненне матэрыяльнага балансу, або пішуць побач з гэтым ураўненнем, напрыклад:

$$[Zn] + 2\{HCl\}_{aq} - 153 \text{ кДж} = \{ZnCl_2\}_{aq} + (H_2)$$

ці



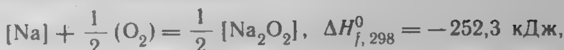
$$[Zn] + 2\{HCl\}_{aq} = \{ZnCl_2\}_{aq} + (H_2), \quad \Delta H^0_{298} = -153 \text{ кДж}.$$

Аснова тэрмахіміі — закон Г. І. Геса, які з'яўляецца прамым следствам закону захавання масы-энергіі. Яго фармулююць наступным чынам: *цеплавы эфект рэакцыі залежыць ад прыроды і стану зыходных і канечных рэчываў і не залежыць ад ліку і характару прамежных стадый пры* $p = \text{const}$ або $V = \text{const}$.

Прыклад 1. Дапусцім, трэба атрымаць 1 моль NaOH пры наяўнасці 1 моля металічнага натрыю, 0,5 моля вадароду і 0,5 моля кіслароду. Існуюць некалькі спосабаў рашэння гэтай задачы.

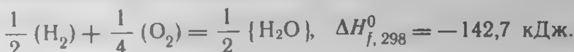
П е р ш ы с п о с а б:

спальваем натрый у кіслародзе



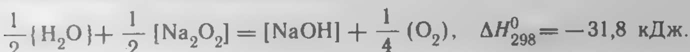
$$[Na] + \frac{1}{2}(O_2) = \frac{1}{2}[Na_2O_2], \quad \Delta H^0_{f,298} = -252{,}3 \text{ кДж},$$

спальваем вадарод у кіслародзе



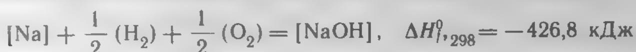
$$\frac{1}{2}(H_2) + \frac{1}{4}(O_2) = \frac{1}{2}\{H_2O\}, \quad \Delta H^0_{f,298} = -142{,}7 \text{ кДж}.$$

Злучаем ваду з пераксідам натрыю



$$\frac{1}{2}\{H_2O\} + \frac{1}{2}[Na_2O_2] = [NaOH] + \frac{1}{4}(O_2), \quad \Delta H^0_{298} = -31{,}8 \text{ кДж}.$$

Сумарны працэс утварэння 1 моля NaOH з простых рэчываў

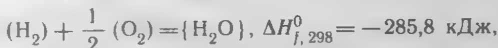


$$[Na] + \frac{1}{2}(H_2) + \frac{1}{2}(O_2) = [NaOH], \quad \Delta H^0_{f,298} = -426{,}8 \text{ кДж}$$

ідзе з выдзяленнем энергіі, якая роўна суме ΔH^0_{298} трох стадый.

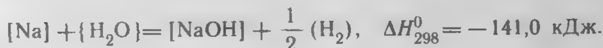
Д р у г і с п о с а б:

спальваем вадарод у кіслародзе



$$(H_2) + \frac{1}{2}(O_2) = \{H_2O\}, \quad \Delta H^0_{f,298} = -285{,}8 \text{ кДж},$$

даём магчымасць металічнаму натрыю ўзаемадзейнічаць з гэтай вадой



$$[Na] + \{H_2O\} = [NaOH] + \frac{1}{2}(H_2), \quad \Delta H^0_{298} = -141{,}0 \text{ кДж}.$$

Сумарны працэс

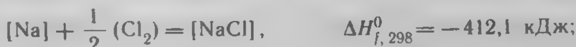
$$[Na] + \frac{1}{2}(H_2) + \frac{1}{2}(O_2) = [NaOH], \quad \Delta H^0_{f,298} = -426{,}8 \text{ кДж},$$

як і ў папярэднім выпадку, характарызуецца той жа зменай энергіі.

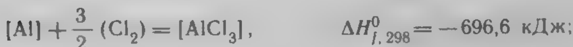
Прыклад 2. Крышталічны хлоралюмінат натрыю $NaAlCl_4$ можа быць атрыманы непасрэдным спальваннем натрыю і алюмінію ў хлоры:

$$[Na] + [Al] + 2(Cl_2) = [NaAlCl_4], \quad \Delta H^0_{f,298} = -1142{,}2 \text{ кДж}.$$

Той самы працэс можна правесці ў тры незалежныя стадыі:



$$[Na] + \frac{1}{2}(Cl_2) = [NaCl], \quad \Delta H^0_{f,298} = -412{,}1 \text{ кДж};$$



$$[Al] + \frac{3}{2}(Cl_2) = [AlCl_3], \quad \Delta H^0_{f,298} = -696{,}6 \text{ кДж};$$

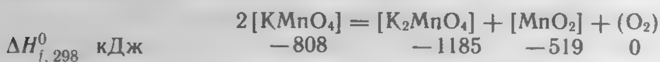
$$[NaCl] + [AlCl_3] = [NaAlCl_4], \quad \Delta H^0_{298} = -39{,}5 \text{ кДж};$$

$$\sum \Delta H^0_{298} = -1148{,}2 \text{ кДж}.$$

Пры гэтым сумарны цеплавы эфект трохстадыйнага працэсу не адрозніваецца ад аднастадыйнага.

Абодва прыклады пераконваюць у тым, што *незалежна ад шляху рэакцыі пры адных і тых жа зыходных рэчывах і канечных прадуктах, пры ўмове пастаянства ціску ці аб'ёму* цеплавы эфект рэакцыі застаецца нязменным.

Разгледзім спосаб разліку цеплавых эфектаў на прыкладзе тэрмічнай дысацыяцыі перманганату калію. Для гэтага неабходна напісаць ураўненне рэакцыі і пад кожным рэагентам указаць значэнні стандартных цяплот утварэння з простых рэчываў:



$$2[KMnO_4] = [K_2MnO_4] + [MnO_2] + (O_2)$$

$\Delta H^0_{f,\,298}$ кДж: -808; -1185; -519; 0

Далей з сумы цяплот утварэння прадуктаў рэакцыі трэба вылічыць суму цяплот утварэння зыходных рэчываў:

$$\Delta H^0_{298} = -519 - 1185 - (-808 \cdot 2) = -88 \text{ кДж.}$$

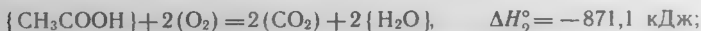
Атрыманы вынік будзе цеплавым эфектам дадзенай рэакцыі.

Прыведзенае ўраўненне цеплавога балансу з'яўляецца матэматычнай формай першага вываду з закону Геса: *цеплавы эфект рэакцыі роўны суме цяплот утварэння прадуктаў рэакцыі за вылікам сумы цяплот утварэння зыходных рэчываў з улікам стэхіяметрычных каэфіцыентаў.*

Цеплавы эфект рэакцыі паміж арганічнымі рэчывамі, напрыклад

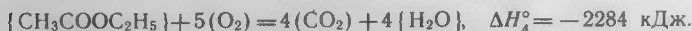
$$\{CH_3COOH\} + \{C_2H_5OH\} = \{CH_3COOC_2H_5\} + \{H_2O\}, \quad \Delta H^0_1,$$

можна вылічыць алгебраічна падсумаваннем цяплот згарання ўдзельнікаў рэакцыі:



$$\{CH_3COOH\} + 2(O_2) = 2(CO_2) + 2\{H_2O\}, \quad \Delta H^\circ_2 = -871{,}1 \text{ кДж;}$$

$$\{C_2H_5OH\} + 3(O_2) = 2(CO_2) + 3\{H_2O\}, \quad \Delta H^\circ_3 = -1367 \text{ кДж;}$$



$$\{CH_3COOC_2H_5\} + 5(O_2) = 4(CO_2) + 4\{H_2O\}, \quad \Delta H^\circ_4 = -2284 \text{ кДж.}$$

Падсумоўваючы цяплоты згарання, знаходзім цеплавы эфект рэакцыі:

$$\Delta H^\circ_1 = \Delta H^\circ_2 + \Delta H^\circ_3 + \Delta H^\circ_4 = -871{,}1 - 1367{,}0 + \\ + 2284{,}0 = 46 \text{ кДж.}$$

З прыведзенага прыкладу выцякае другі вывад з закону Геса: *цеплавы эфект рэакцыі паміж арганічнымі рэчывамі роўны суме цяплот згарання зыходных арганічных рэчываў за вылікам сумы цяплот згарання прадуктаў рэакцыі.*

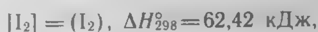
Цеплавыя эфекты прапарцыянальныя масе рэчываў, якія ўдзельнічаюць у хімічнай рэакцыі, што выцякае з закону захавання масы-энергіі. Пры падваенні стэхіяметрычных каэфіцыентаў рэакцыі цеплавы эфект падвойваецца *(умова экстэнсіўнасці)*.

4.4. ФАЗАВЫЯ І ХІМІЧНЫЯ ПРАЦЭСЫ, ІХ ЦЕПЛАВЫЯ ЭФЕКТЫ

Спынімся на параўнальнай характарыстыцы цеплавых эфектаў фазавых і хімічных працэсаў.

Як ужо адзначалася, да фазавых ператварэнняў адносяць сублімацыю, выпарэнне і паліморфныя ператварэнні, напрыклад:

сублімацыя

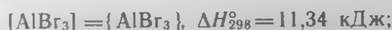


$$[I_2] = (I_2),\ \Delta H^{\circ}_{298} = 62{,}42 \text{ кДж},$$

выпарэнне

$$\{H_2O\} = (H_2O),\ \Delta H^{\circ}_{298} = 41{,}02 \text{ кДж},$$

плаўленне



$$[AlBr_3] = \{AlBr_3\},\ \Delta H^{\circ}_{298} = 11{,}34 \text{ кДж};$$

пераход з аморфнага стану ў крышталічны

$$\underset{\text{аморфная форма}}{[B_2O_3]} = \underset{\text{крышталічная форма}}{[B_2O_3]},\ \Delta H^{\circ}_{298} = -18{,}4 \text{ кДж};$$

паліморфны пераход

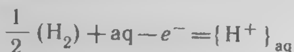
$$\underset{\text{актаэдрычная форма}}{[As_2O_4]} = \underset{\text{манаклінная форма}}{[As_2O_4]},\ \Delta H^{\circ}_{298} = 5{,}9 \text{ кДж}.$$

Усе фазавыя ператварэнні ў паслядоўнасці пераходу з цвёрдага стану праз вадкасць у газ з'яўляюцца працэсамі эндатэрмічнымі. Прычына гэтага ў тым, што для кожнага наступнага стану ў параўнанні з папярэднім характэрна павелічэнне хаатычнасці ўзаемнага размяшчэння і руху часціц, што ўтвараюць рэчыва. Такая ўзрастаючая рухомасць часціц (атамаў, іонаў, агрэгатаў) звязана з разрывам часткі хімічных сувязей у структуры рэчываў, што патрабуе затраты энергіі. Фазавыя ператварэнні пры зафіксаваным ціску ажыццяўляюцца, як правіла, пры строга вызначаных тэмпературах. Так, пры бараметрычным ціску 1013 гПа вада цвярдзее (ці плавіцца лёд) пры 0 °C, а пры 100 °C — кіпіць.

Хімічныя ператварэнні ў адрозненне ад фазавых абавязкова суправаджаюцца зменай саставу хімічных злучэнняў.

4.5. ПРАЦЭСЫ ЭЛЕКТРАЛІТЫЧНАЙ ДЫСАЦЫЯЦЫІ

Разнавіднасцю хімічных рэакцый служаць працэсы электралітычнай дысацыяцыі і хімічныя ператварэнні ў водных растворах электралітаў. Працэсы растварэння іонных злучэнняў падобныя да звычайных хімічных рэакцый. Прыклады такіх тэрмахімічных характарыстык гідратаваных іонаў у водных растворах прыведзены ў дадатку V, дзе цеплата ўтварэння іона вадароду $\{H^+\}_{aq}$ па схеме



$$\frac{1}{2}(H_2)+aq-e^-=\{H^+\}_{aq}$$

прынята роўнай нулю пры $p_{H_2}=1013$ гПа і канцэнтрацыі $c_{H^+}=1$ кмоль/м^3. Цяплоты ўтварэння астатніх іонаў вылічаны адносна гэтай велічыні.

Разлічым па законе Геса значэнне ΔH^0_{298} растварэння NaCl, NaOH і $Na_2S_2O_3$ пры ўтварэнні імі аднамалярных раствораў, выкарыстоўваючы для іонаў і крышталічных злучэнняў велічыні, узятыя з табліц:

$$[NaCl]+aq=\{Na^+\}_{aq}+\{Cl^-\}_{aq},$$

$\Delta H^\circ_{f,\,298}$, кДж/моль $-410{,}9$ $-239{,}7$ $-167{,}5$

$\Delta H^\circ_{298}=3{,}8$ кДж

$$[NaOH]+aq=\{Na^+\}_{aq}+\{OH^-\}_{aq},$$

$\Delta H^\circ_{f,\,298}$, кДж/моль $-426{,}8$ $-239{,}7$ $-228{,}4$

$\Delta H^\circ_{298}=-41{,}3$ кДж

$$[Na_2S_2O_3]+aq=2\{Na^+\}_{aq}+\{S_2O_3^{2-}\}_{aq}.$$

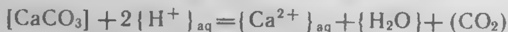
$\Delta H^\circ_{f,\,298}$, кДж/моль $-117{,}1$ $-479{,}4$ $-609{,}6$

$\Delta H^\circ_{298}=29{,}1$ кДж

Вылічанае значэнне ΔH°_{298} характарызуе працэс растварэння NaCl як слаба эндатэрмічны. Растварэнне NaOH — экзатэрмічны працэс, а $Na_2S_2O_3$ — эндатэрмічны. Вопыт паказвае, што растварэнне ў вадзе цвёрдай NaOH сапраўды суправаджаецца разаграваннем раствору, а растварэнне $Na_2S_2O_3$ — ахаладжэннем.

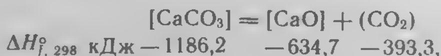
4.6. ПРАЦЭС РАСТВАРЭННЯ ВАПНЯКУ Ў РАЗБАЎЛЕНЫХ КІСЛОТАХ

Працэс растварэння вапняку ў разбаўленых кіслотах



$$[CaCO_3]+2\{H^+\}_{aq}=\{Ca^{2+}\}_{aq}+\{H_2O\}+(CO_2)$$

праходзіць у некалькі этапаў. З аднаго боку адбываецца тэрмічнае раскладанне карбанату кальцыю — вапняку



$$[CaCO_3]=[CaO]+(CO_2)$$

$\Delta H^\circ_{f,\,298}$ кДж $-1186{,}2$ $-634{,}7$ $-393{,}3$,

якое, згодна з законам Геса, суправаджаецца цеплавым эфектам:

$$\Delta H^\circ_1=-634{,}7-393{,}3-(-1186{,}2)=158{,}2\ \text{кДж}.$$

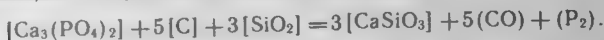
Такі эндатэрмічны эфект вызначае высокую тэрмічную трываласць $CaCO_3$ (раскладанне пачынае заўважацца толькі пры тэмпературы вышэй 600 °С). З другога боку, адзін з прадуктаў гэтай рэакцыі — аксід кальцыю (нягашаная вапна) CaO, як і любы іншы асноўны аксід, экзатэрмічна раствараецца ў кіслотах

$$[CaO] + 2\{H^+\}_{aq} = \{Ca^{2+}\}_{aq} + \{H_2O\}$$
$$\Delta H^0_{f,\,298},\ \text{кДж} \quad -634{,}7 \quad 0{,}00 \qquad -543{,}1 \qquad -285{,}8$$

з цеплавым эфектам $\Delta H_2^0 = -543{,}1 - 285{,}8 + 634{,}7 = -193{,}3$ кДж. Сумарны працэс растварэння вапняку суправаджаецца экзатэрмічным цеплавым эфектам $\Delta H_3^\circ = \Delta H_1^\circ + \Delta H_2^\circ = 158{,}2 - 193{,}3 = -35{,}1$ кДж. Такі працэс самаадвольна ідзе пры звычайнай тэмпературы.

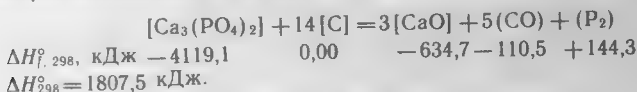
4.7. РЭАКЦЫЯ АДНАЎЛЕНЧАГА АБПАЛУ

Рэакцыя аднаўленчага абпалу мае выгляд



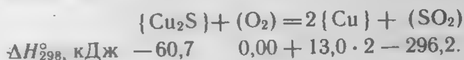
$$[Ca_3(PO_4)_2] + 5[C] + 3[SiO_2] = 3[CaSiO_3] + 5(CO) + (P_2).$$

Эндатэрмічны цеплавы эфект гэтай рэакцыі, роўны $\Delta H^\circ_{298} = 1697{,}9$ кДж, можа быць пераадолены толькі за кошт высокіх тэмператур, якія дасягаюць 1400—1600 °C. У гэтай рэакцыі SiO_2 экзатэрмічна звязваецца з CaO, утвараючы сілікат $CaSiO_3$, які параўнальна лёгкаплаўкі, у выглядзе расплаўленай масы яго выдаляюць з рэакцыйнай часткі печы. Экзатэрмічны эфект такога звязвання $\Delta H^0_{298} = -43{,}1$ кДж некалькі зніжае эндатэрмічнасць працэсу, які ідзе без удзелу SiO_2, параўнайце:



$$[Ca_3(PO_4)_2] + 14[C] = 3[CaO] + 5(CO) + (P_2)$$
$$\Delta H^\circ_{f,\,298},\ \text{кДж} \quad -4119{,}1 \qquad 0{,}00 \qquad -634{,}7 - 110{,}5 \quad +144{,}3$$
$$\Delta H^\circ_{298} = 1807{,}5\ \text{кДж}.$$

Рэакцыя акісляльнага абпалу запісваецца ў выглядзе

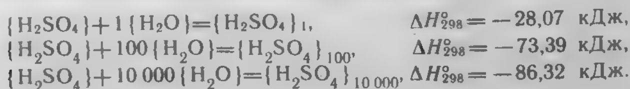


$$\{Cu_2S\} + (O_2) = 2\{Cu\} + (SO_2)$$
$$\Delta H^\circ_{298},\ \text{кДж} \quad -60{,}7 \qquad 0{,}00 + 13{,}0 \cdot 2 - 296{,}2.$$

Як паказвае разлік, гэта рэакцыя экзатэрмічная ($\Delta H^\circ_{298} = -209{,}6$ кДж) і ідзе самаадвольна з моцным разаграваннем. Варта дадаць, што разгледжаны працэс пакладзены ў аснову аднаго з прамысловых спосабаў атрымання медзі з сульфідных руд.

4.8. ПРАЦЭС ЗМЯШЭННЯ ВАДКАСЦЕЙ

Цеплавы эфект растварэння характарызуе хімічнае ўзаемадзеянне малекул растваральніка з раствораным рэчывам, ён залежыць ад колькасці і прыроды растваральніка, у якім раствараюць 1 моль дадзенага рэчыва. Так, растварэнне 1 моля H_2SO_4 у розных колькасцях вады суправаджаецца наступнымі цеплавымі эфектамі:



$$\{H_2SO_4\} + 1\{H_2O\} = \{H_2SO_4\}_1, \qquad \Delta H^\circ_{298} = -28{,}07\ \text{кДж},$$
$$\{H_2SO_4\} + 100\{H_2O\} = \{H_2SO_4\}_{100}, \qquad \Delta H^\circ_{298} = -73{,}39\ \text{кДж},$$
$$\{H_2SO_4\} + 10\,000\{H_2O\} = \{H_2SO_4\}_{10\,000}, \qquad \Delta H^\circ_{298} = -86{,}32\ \text{кДж}.$$

4.9. ПРАЦЭСЫ АТАМІЗАЦЫІ І РАЗРЫВУ СУВЯЗЕЙ

Энергія атамізацыі $\Delta H^\circ_{атам}$ — гэта энергія, неабходная для разбурэння малекул газападобных рэчываў на свабодныя атамы, яна ўяўляе сабою энергію разрыву хімічных сувязей. Найпрасцейшымі прыкладамі працэсаў атамізацыі служаць рэакцыі дысацыяцыі двухатамных малекул гомазлучэнняў, напрыклад:

$$(N_2) = 2(N), \quad \Delta H^\circ_{атам} = 946 \text{ кДж},$$
$$(O_2) = 2(O), \quad \Delta H^\circ_{атам} = 495 \text{ кДж},$$
$$(F_2) = 2(F), \quad \Delta H^\circ_{атам} = 157,3 \text{ кДж}.$$

Для трох і больш атамных малекул гомазлучэнняў сумарная энергія разрыву сувязей павінна быць аднесена да колькасці пар звязаных атамаў. Атрыманы пры гэтым вынік характарызуе энергію разрыву сувязі кожнай пары атамаў. Так, сумарная энергія разрыву сувязей у малекуле азону $(O_3) = 3(O)$ роўна $\Delta H^\circ_{атам} = 562,7$ кДж.

У малекуле азону прысутнічаюць дзве пары звязаных атамаў (тры атамы кіслароду злучаны паслядоўна, утвараючы вугал 117°, і канцавыя атамы не звязаны паміж сабой), тады энергія разрыву хімічнай сувязі кожнай пары атамаў будзе адпавядаць 562,7:2 = 281,3 кДж. Параўноўваючы трываласць сувязі ў малекулах O_2 і O_3, бачым, што значна меншая трываласць сувязей у малекуле O_3 вызначае энергетычную выгаднасць утварэння двухатамнай малекулы кіслароду з азону:

$$2(O_3) = 3(O_2), \quad \Delta H^\circ_{298} = -360 \text{ кДж}.$$

Аналагічна вырашана пытанне аб энергіі разрыву хімічных сувязей у малекулах бінарных шмататамных гетэразлучэнняў, напрыклад у H_2O, NH_3 і CH_4. Прыводзім значэнні энергіі іх атамізацыі:

$$(H_2O) = 2(H) + (O), \quad \Delta H^\circ_{атам} = 925,5 \text{ кДж},$$
$$(NH_3) = 3(H) + (N), \quad \Delta H^\circ_{атам} = 1172,8 \text{ кДж},$$
$$(CH_4) = 4(H) + (C), \quad \Delta H^\circ_{атам} = 1665,2 \text{ кДж}.$$

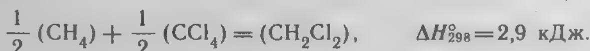
Згодна са структурамі гэтых малекул у малекуле H_2O дзве хімічныя сувязі, у NH_3 — тры і ў CH_4 — чатыры. Такім чынам, энергія разрыву **O—H**, **N—H** і **C—H** сувязей у разглядаемых малекулах будзе роўна:

$$\Delta H^\circ_{O-H} = \frac{925,5}{2} = 462,8 \text{ кДж},$$

$$\Delta H^\circ_{N-H} = \frac{1172,8}{3} = 390,9 \text{ кДж},$$

$$\Delta H^\circ_{C-H} = \frac{1665,2}{4} = 416,3 \text{ кДж}.$$

Разлік энергіі разрыву асобных сувязей у малекулах, якія складаюцца больш, чым з трох розных элементаў, таксама магчымы, але менш надзейны і звязаны з вялікімі цяжкасцямі. У якасці прыкладу разгледзім злучэнне CH_2Cl_2, якое можна ўявіць як прадукт узаемаабмену малекул CH_4 і CCl_4:



$$\frac{1}{2}(CH_4) + \frac{1}{2}(CCl_4) = (CH_2Cl_2), \quad \Delta H^\circ_{298} = 2,9 \text{ кДж}.$$

Сумарная энергія разрыву хімічных сувязей у малекулах зыходных злучэнняў:

$$(CH_4) = (C) + 4(H), \quad \Delta H^\circ_{атам} = 1665,2 \text{ кДж},$$
$$(CCl_4) = (C) + 4(Cl), \quad \Delta H^\circ_{атам} = 1310,4 \text{ кДж},$$
$$(CH_2Cl_2) = (C) + 2(H) + 2(Cl), \quad \Delta H^\circ_{атам} = 1484,9 \text{ кДж}.$$

Энергія разрыву сувязі C — H у малекуле CH_4 ужо прыведзена раней (416,3 кДж). Энергія разрыву сувязі C — Cl у малекуле CCl_4 роўна

$\Delta H^\circ_{C-Cl}=1310{,}4/4=327{,}6$ кДж. Калі ўявіць, што пры пераходзе ад CH_4 і CCl_4 да новага хімічнага злучэння CH_2Cl_2 значэнні энергіі разрыву сувязі C — H і C — Cl не змяняюцца, то для малекулы CH_2Cl_2 атрымаем $\Delta H^\circ_{\text{атам}}=2\cdot416{,}3+2\cdot327{,}6=1487{,}8$ кДж. Велічыні сумарнай энергіі разрыву сувязей у малекуле CH_2Cl_2, вылічаныя двума спосабамі, блізкія, бо ў разгледжаным прыкладзе энергія разрыву сувязі атамаў дадзенай пары элементаў не залежыць ад энергіі сувязі іншых пар. Так, у прыведзеным вышэй прыкладзе энергія разрыву сувязі C — H застаецца практычна нязменнай і ў CH_4, і ў CH_2Cl_2. Аднак такое супадзенне нехарактэрна, і строгі разлік энергіі разрыву сувязей у малекулах гетэразлучэнняў, якія складаюцца з трох і большай колькасці элементаў, уяўляе складаную тэарэтычную задачу.

4.10. ЭНЕРГІЯ КРЫШТАЛІЧНАЙ РАШОТКІ

Энергія крышталічнай рашоткі — гэта энергія ўтварэння злучэння крышталічнай формы са свабодных атамаў (энергія атамнай рашоткі) ці з газападобных іонаў (энергія іоннай рашоткі). Так, у іонным крышталі NaCl кожны іон узаемадзейнічае з шасцю іонамі процілеглага знака. Сума гэтых узаемадзеянняў роўна энергіі іанізацыі крышталя, якая выражаецца ўраўненнем

$$(Na^+)+(Cl^-)=[NaCl], \qquad \Delta H^\circ_{298}=-777{,}8 \text{ кДж}.$$

У гэтым найпрасцейшым выпадку энергія адной сувязі ў іонных рашотках разлічваецца дзяленнем сумарнай энергіі на колькасць іонаў, якія акружаюць іон процілеглага знака, г. зн. энергія сувязі іонаў Na^+ і Cl^- роўна $\frac{-777{,}8}{6}=-129{,}6$ кДж.

Акрамя рэчываў з іоннымі крышталічнымі рашоткамі (галагеніды найбольш актыўных металаў, шчолачы, некаторыя солі і інш.), сустракаюцца рэчывы, крышталічныя рашоткі якіх пабудаваны з атамаў — *атамныя рашоткі* (аксіды, карбіды, сіліцыды, нітрыды цяжкіх металаў). Энергію атамнай рашоткі адносяць да працэсу ўтварэння з нейтральных атамаў, напрыклад:

$$[Si]+2(O)=[SiO_2], \qquad \Delta H^\circ_{298}=1874 \text{ кДж}.$$

Вылічаная такім чынам энергія атамнай рашоткі ўяўляе сабой сумарную энергію сувязей у злучэнні. Прыблізны разлік энергіі сувязей у атамнай рашотцы магчымы толькі для найпрасцейшых рэчываў пры ўмове, што вядома структура крышталёў. Што тычыцца крышталёў SiO_2, вядома, што кожны атам крэмнію звязаны з 4 атамамі кіслароду. Калі іншых узаемадзеянняў паміж атамамі ў рашотцы SiO_2 няма, то $\Delta H^\circ_{Si-O}=1874/4=469$ кДж.

4.11. МЕТАДЫ КАЛАРЫМЕТРЫЧНАГА ДАСЛЕДАВАННЯ

Каларыметр — прыбор, які дазваляе характарызаваць цеплавыя з'явы, колькасць выдзеленай (або паглынутай) сістэмай цеплаты пры ахаладжэнні (ці нагрэве), а таксама ў працэсах фазавых і хімічных пераўтварэнняў.

Сукупнасць частак каларыметра, паміж якімі размяркоўваецца цеплата, што трэба памераць, называецца *каларыметрычнай сістэмай.*

У большасці выпадкаў каларыметрычныя вымярэнні зводзяцца да вызначэння тэмпературы каларыметрычнай сістэмы або яе змянення за час праходжання доследу.

Сучасныя каларыметры дазваляюць праводзіць доследы пры тэмпературах ад 0,1 К да тысяч градусаў пры працягласці вывучаемых працэсаў ад долей секунды да некалькіх сутак і вымяраць цеплавыя эфекты ад велічынь парадку 10^{-5} да 10^{5} Дж, пры гэтым памылкі вымярэнняў не перавышаюць 0,1—0,01 %.

Вядома вялікая колькасць розных відаў каларыметраў, што ўскладняе іх класіфікацыю. Аднак значная частка гэтых прыбораў уяўляе сабой каларыметры з пераменнай тэмпературай, у якіх колькасць цеплаты Q, атрыманай або страчанай за час доследу, разлічваецца па формуле

$$Q = H\Delta t, \tag{4.6}$$

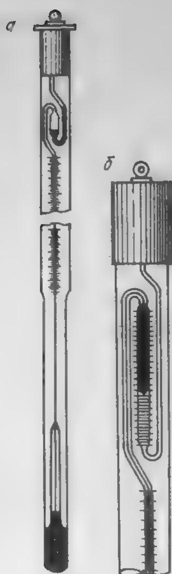
дзе H — цеплавая пастаянная значэння каларыметра, якая адпавядае колькасці цеплаты, неабходнай для нагрэву каларыметра на 1 °С; Δt — змяненне тэмпературы, якое складае $\approx$1—3 °С.

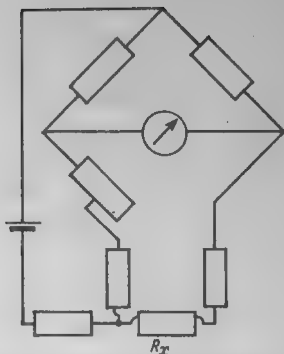
Да дакладнасці вымярэння тэмпературы ў каларыметрычным доследзе (4.6) прад'яўляюцца вельмі сур'ёзныя патрабаванні.

Найбольш дакладныя паказчыкі даюць спецыяльныя наборы каларыметрычных ртутных тэрмометраў з расцягнутай шкалой і вузкімі дыяпазонамі вымяраемай тэмпературы (ад 293 да 297 К). Адчувальнасць такіх тэрмометраў не меншая, чым $\pm 10^{-3}$ градуса.

У практыцы каларыметрыі шырока выкарыстоўваецца *метастатычны тэрмометр Бекмана* (рыс. 4.11.1). Колькасць ртуці ў рэзервуары такога тэрмометра пераменная, таму што частку яе можна выдаляць у верхнюю камеру. Чым вышэй тэмпература каларыметрычнага доследу, тым больш ртуці пераходзіць з ніжняга рэзервуара ў верхнюю камеру. Шкала тэрмометра разлічана на рознасць тэмператур не больш 5 °С, дакладнасць вымярэння $\pm 10^{-3}$ градуса.

Аднак ртутныя (і іншыя вадкасныя) тэрмометры валодаюць вялікай цеплаёмістасцю, не дазваляюць вынесці назіранне за тэмпературай далёка за межы каларыметра, параўнальна малаадчувальныя, значэнні вымеранай пры іх дапамозе тэмпературы патрабуюць увядзення вялікай колькасці паправак, маюць абмежаваныя граніцы вымярэнняў і г. д.





Рыс. 4.11.2. Схема маста для вымярэння супраціўлення драцянога тэрмометра.

Рыс. 4.11.1. Метастатычны тэрмометр Бекмана:
а — знешні выгляд; *б* — схема пералівання ртуці і ўстанаўлення інтэрвалу вымяраемых тэмператур.

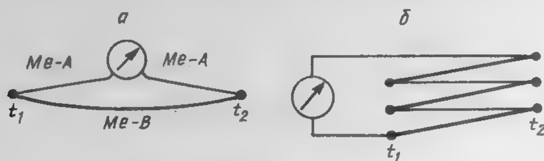
Таму ў апошнія дзесяцігоддзі для вымярэння тэмпературы шырока выкарыстоўваюцца плацінавыя тэрмометры супраціўлення, тэрмістары (актыўныя паўправадніковыя супраціўленні з высокім адмоўным тэмпературным каэфіцыентам, якія вырабляюцца са складаных сумесей аксідаў металаў), тэрмапары, а пры высокіх тэмпературах — прэцызійныя аптычныя піpометры.

Тэрмометры супраціўлення ўяўляюць сабой навіты на неправодную, часцей усяго слюдзяную, аснову папярэдне абпалены плацінавы дрот, супраціўленне якога прыкметна ўзрастае з тэмпературай (0,4 % на градус) і вымяраецца з дапамогай прэцызійнага патэнцыяметра ці вымяральнага маста (рыс. 4.11.2). Папярэдне тэрмометры супраціўлення градуіруюцца па пунктах плаўлення лёду, кіпення вады і серы. Плацінавыя тэрмометры супраціўленняў стабільныя і зручныя ў рабоце, дазваляюць вымяраць тэмпературу ў шырокіх граніцах (ад —190 да + 630 °С), размяшчаць рэгіструючую частку (вымяральныя масты) на любой адлегласці ад каларыметра і г. д.

Тэрмістары па сутнасці з'яўляюцца такімі ж тэрмометрамі супраціўлення, але складаюцца з паўправодзячых сумесей аксідаў металаў і валодаюць адмоўным тэмпера-

турным каэфіцыентам супраціўлення, велічыня якога прыкладна ў 10 разоў большая, чым у плаціны. Тэрмістары, як правіла, невялікія па памеры, а значыць, маюць малую цеплаёмістасць, і таму яны зручныя для скарыстання ў мініяцюрных каларыметрах.

У некаторых тыпах каларыметраў тэмпературу вымяраюць з дапамогай *тэрмаэлектрычных тэрмометраў* — тэрмапар і тэрмабатарэй. Тэрмапара ўяўляе сабой ланцуг з двух розных металічных дротаў і адчувальнага вымяральнага гальванометра (рыс. 4.11.3). Калі спаі правадні-коў маюць розныя тэмпературы t_1 і t_2, то гальванометр



Рыс. 4.11.3. Схема тэрмапар:
а — простай; *б* — тэрмабатарэі.

выяўляе ў ланцугу ток, велічыня якога будзе прапарцыянальна рознасці тэмператур. Для павелічэння адчувальнасці вялікая колькасць тэрмапар паслядоўна злучаецца ў тэрмабатарэі. Працэс вырабу такіх тэрмаэлектрычных тэрмометраў не складаны, і яны зручныя для эксплуатацыі.

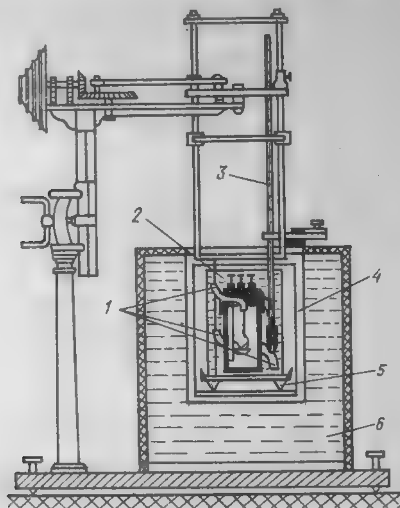
Пры тэмпературах вышэй за 1300 К для мэт тэрмаметрыі выкарыстоўваюць *аптычныя пірометры.* Яны дазваляюць вызначаць тэмпературу параўнаннем свячэння ўзору рэчыва і ніткі накалу лямпы, праз якую прапускаецца ток такім чынам, каб яркасць узору рэчыва і ніткі строга супадалі. Пры гэтым ток накалу папярэдне градуіруецца па выпраменьванні эталонаў з вядомай тэмпературай.

Так вымяраюцца тэмпературы і іх невялікія рознасці ў каларыметрычным доследзе.

Другі сумножнік ураўнення (4.6) уяўляе сабой цеплавое значэнне каларыметра H і знаходзіцца шляхам увядзення ў каларыметр вядомай колькасці цеплаты q, якая задаецца з дапамогай электранагравальніка ($q = I^2R\tau$, дзе I — сіла току, R — супраціўленне награвальніка, τ — час) або за кошт строга вызначанага цеплавога эфекту добра вывучанага (фазавага) ператварэння. Напрыклад, у каларыметрах растварэння часта выкарыстоўваецца цепла-

та растварэння KCl у вадзе (пры растварэнні 1 моля KCl у бясконца вялікай колькасці вады яна дасягае 23,513 кДж/моль).

На рыс. 4.11.4 прыведзены разрэз звычайнага каларыметра з каларыметрычнай бомбай для спальвання ў атмасферы кіслароду здольных акісляцца рэчываў. Каларыметрычная бомба ў ім можа быць заменена другімі відамі рэактараў, якія дазваляюць вымяраць цяплоты растварэння, цеплаёмістасці цвёрдых і вадкіх рэчываў, цяплоты параўтварэння і г. д. Такая разнастайнасць магчымасцей дае аснову лічыць дадзены каларыметр універсальным для работы пры хатняй тэмпературы.



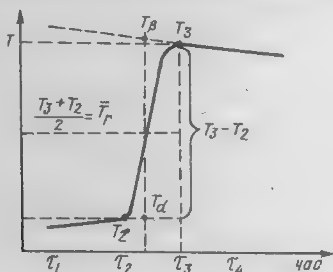
Рыс. 4.11.4. Разрэз каларыметра з бомбай спальвання:
1 — мяшалка; 2 — каларыметрычны сасуд з вадкасцю; 3 — тэрмометр; 4 — металічны стакан; 5 — эбанітавая падстаўка; 6 — абалонка.

Дослед на гэтым прыборы праводзіцца наступным чынам. Каларыметрычная бомба з уведзенымі ў яе рэчывам і кіслародам пад ціскам прыкладна 3000 кПа змяшчаецца ў каларыметрычную вадкасць (дыстыляваная вада), пасля гэтага праз вызначаныя прамежкі часу вымяраецца тэмпература вадкасці. На дадзеным этапе ў выніку цеплаабмену з навакольным асяроддзем назіраецца раўнамернае, вельмі невялікае змяненне тэмпературы каларыметра. Гэта так званы *пачатковы перыяд*, а аднесенае да адзінкі

часу змяненне тэмпературы звычайна называюць *тэмпературным ходам* каларыметра.

З моманту пачатку рэакцыі спальвання рэчыва ў каларыметрычнай бомбе і ўводу цеплаты ў каларыметр пачынаецца *галоўны перыяд*, які праяўляецца ў дастаткова крутым узрастанні вымяраемай тэмпературы. Гэты перыяд заканчваецца, калі выдзеленая за кошт рэакцыі цеплата раўнамерна размяркоўваецца ў каларыметры і зноў устанаўліваецца пакаты тэмпературны ход, называемы *канечным перыядам*.

Графічны відарыс вынікаў такога доследу прыведзены на рыс. 4.11.5. Згодна з рысункам, вымераная ў галоўным



Рыс. 4.11.5. Крывая «тэмпература — час» у каларыметрычным доследзе: $\tau_1 - \tau_2$ — пачатковы перыяд; $\tau_2 - \tau_3$ — галоўны; $\tau_3 - \tau_4$ — канечны.

перыядзе рознасць тэмператур абалонкі і каларыметра роўна $T_3 - T_2$. Аднак наяўнасць тэмпературнага ходу ў пачатковым і канечным перыядах сведчыць аб існаванні цеплаабмену, які вызначаецца не толькі працэсамі выраўноўвання тэмператур каларыметра і навакольнага асяроддзя, але і эфектам работы мяшалкі, выпарэннем каларыметрычнай вадкасці і г. д. Таму вымераная рознасць тэмператур патрабуе ўвядзення графічным або аналітычным спосабам папраўкі на цеплаабмен.

Графічны метад заключаецца ў тым, што лініі пачатковага і канечнага ходаў экстрапаліруюцца да перасячэння з каардынатай τ_m. Ей адпавядае сярэдняе значэнне тэмпературы $\frac{T_2+T_3}{2}$. Рознасць экстрапаліраваных значэнняў тэмператур пачатку і канца галоўнага перыяду $T_\beta - T_\alpha$ уяўляе сабой велічыню, якая ўлічвае папраўку на цеплаабмен у параўнанні з $T_3 - T_2$.

У аналітычнай форме папраўка на цеплаабмен улічваецца з дапамогай формулы Рэньо — Пфаундлера — Усава

$$\Delta T=(T_3-T_2)-\left[R_a+\frac{R_a-R_f}{T_a-T_f}(\overline{T}_r-\overline{T}_a)\right](\tau_3-\tau_2), \qquad (4.7)$$

дзе ΔT — выпраўленае значэнне рознасці тэмператур; $\overline{T}_a$— сярэдняя тэмпература калыраметра ў канечным перыядзе; $\overline{T}_r$— сярэдняя тэмпература калыраметра ў галоўным перыядзе; $\overline{T}_f$— сярэдняя тэмпература калыраметра ў пачатковым перыядзе; R_a і R_f — сярэднія скорасці змянення тэмператур у канечным і пачатковым перыядах $(\Delta T_i/\Delta\tau)$.

Для дакладнага вызначэння папраўкі на цеплаабмен (4.7) калыраметры ізалююць ад навакольнага асяроддзя *ізатэрмічнымі* (пры пастаяннай тэмпературы) або *адыябатычнымі* абалонкамі (рознасць тэмператур калыраметра і абалонкі роўна нулю). Папраўка на цеплаабмен у адыябатычных калыраметрах значна меншая, але не роўна нулю, паколькі практычна немагчыма на працягу ўсяго доследу захоўваць аднолькавымі тэмпературы калыраметра і абалонкі. Таму для вывучэння параўнальна хуткіх працэсаў (10—20 хвілін) карыстаюцца калыраметрамі з ізатэрмічнай абалонкай, у гэтым выпадку папраўка на цеплаабмен вызначаецца з вялікай дакладнасцю. Калыраметры з адыябатычнай абалонкай выкарыстоўваюцца толькі для марудна працякаючых працэсаў.

4.12. ВЫЗНАЧЭННЕ ЦЯПЛОТ ЗГАРАННЯ

Калыраметрычны метад вызначэння цяплот згарання ў калыраметрычнай бомбе першапачаткова распрацаваны ў прымяненні да арганічных злучэнняў, пераважная большасць якіх экзатэрмічна акісляецца кіслародам. Аднак па меры развіцця калыраметрыі і ў сувязі з вялікай цікавасцю да неарганічнай хіміі (якая не толькі не знікае на працягу апошніх дзесяцігоддзяў, а, наадварот, павышаецца) шырокае распаўсюджанне атрымаў метад вызначэння цяплот узаемадзеяння неарганічных злучэнняў з кіслародам і галагенамі (фтор, хлор). Так, метадам спальвання ў атмасферы фтору пад ціскам былі ўстаноўлены стандартныя тэрмадынамічныя характарыстыкі фтарыдаў шляхам замяшчэння хлору на кісларод — цяплоты ўтварэння некаторых аксідаў, оксіхларыдаў і хларыдаў і г. д. Таму ў наш час метад вызначэння цеплавых эфектаў з дапамо-

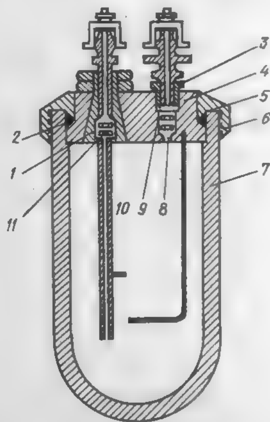
гай каларыметрычнай бомбы можа лічыцца інструментальным у неарганічнай хіміі.

Паколькі каларыметрычная бомба мае пастаянны аб'ём і рабочым целам у ёй з'яўляецца газ (кісларод, фтор і г. д.) пад ціскам у некалькі тысяч кілапаскаляў, то пры пераліку цеплавога эфекту з умовы $v=\text{const}$ на $p=\text{const}$ неабходна ўлічваць работу, выконваемую газам пры расшырэнні:

$$Q_p=Q_v+RT\ (n-n'),$$

дзе n і n' — колькасць моляў газу да і пасля рэакцыі гарэння.

На рыс. 4.12.1 прыведзена схема бомбы, якая самаўшчыльняецца; бомба атрымала назву самаўшчыльняльнай у сувязі з тым, што герметызацыя яе ажыццяўляецца самаадвольна пры стварэнні ў ёй лішкавага ціску газу. Яна складаецца з трох частак: таўстасценнага цыліндрычнага сасуда, накрыўкі з пракладкамі і кольца, якое навінчваецца на сасуд. У накрыўцы з ніжняга



Рыс. 4.12.1. Самаўшчыльняльная бомба:
1 — вогнетрывалая замазка; *2* — гумавае кольца; *3* — утулка; *4* — накрыўка; *5* — металічнае кольца; *6* — кольца; *7* — сасуд; *8, 11* — спружыны; *9* — поліхлорвінілавая або тэфлонавая пракладка; *10* — ізаляцыйны слой.

боку размешчаны трубка і стрыжань, якія аднachасова з'яўляюцца як стойкамі для мацавання рэчыва і запальнага дроту, так і электрычнымі кантактамі. Зверху накрыўка мае два клапаны для ўпуску і выпуску газу, якія выконваюць таксама ролю знешніх электрычных кантактаў.

Варта адзначыць, што канструкцый каларыметрычных бомб даволі багата. Яны адрозніваюцца паміж сабой дэталямі, але пабудаваны па адзінаму прынцыпу.

Цвёрдыя ўзоры рэчываў для спальвання вырабляюцца ў выглядзе брыкетаў, замацаваных у бомбе на стрыжні або трубцы. Рэчыва запальваецца з дапамогай невялікага кавалка тонкага дроту (звычайна жалезнага), які сваімі

канцамі мацуецца на ўнутраных кантактах, а сярэдняя яго частка ўпрасоўваецца ва ўзор рэчыва.

Калі даследуемае рэчыва не можа самастойна гарэць у кіслародзе (ці іншай атмасферы бомбы), то перад прасаваннем яно змешваецца з гаручым рэчывам.

Зразумела, што маса згарэўшага жалезнага дроту і гаручага саставу, а таксама цеплата іх згарання павінны быць загадзя вызначаны з высокай дакладнасцю і ўлічаны пры апрацоўцы вынікаў доследу па формулах (4.6) і (4.7).

4.13. ВЫЗНАЧЭННЕ ЦЯПЛОТ РАСТВАРЭННЯ І РАЗБАЎЛЕННЯ

Цеплата растварэння вызначаецца колькасцю цеплаты, якая выдзяляецца ці паглынаецца пры растварэнні рэчыва, і разлічваецца на грам (ці моль) гэтага рэчыва.

Вядомы інтэгральная і дыферэнцыяльная цяплоты растварэння.

Інтэгральная цеплата растварэння L_c вызначаецца колькасцю цеплаты, якая выдзяляецца ці паглынаецца пры растварэнні 1 моля (ці грама) рэчыва ў адвольнай колькасці растваральніка, г. зн. пры ўтварэнні раствораў, канцэнтрацыі якіх могуць вар'іраваць ад $c_0 \to 0$ (бесканечнае разбаўленне) да $c_н$, роўнай канцэнтрацыі насычанага раствору. Пры гэтым L_{c_0} называецца першай, а $L_{c_н}$ — поўнай інтэгральнай цеплатой растварэння.

Велічыня L_{c_0} знаходзіцца вымярэннем цеплаты растварэння вядомай масы рэчыва ў такой вялікай колькасці растваральніка, што далейшае разбаўленне ўтворанага раствору ўжо не суправаджаецца прыметным цеплавым эфектам.

Цеплата растварэння непасрэдна не вызначаецца, але яна можа быць вылічана з цяплот развядзення насычанага раствору.

Калі ў каларыметры з чыстым растваральнікам паслядоўна растварыць некалькі навесак рэчыва, то ў першым доследзе знаходзіцца інтэгральная, а ў наступных — прамежкавыя цяплоты растварэння, якія адносяцца да сярэдніх канцэнтрацый раствору:

$$\bar{C} = \frac{C_1 + C_2}{2},$$

дзе C_1 і C_2 — пачатковая і канечная канцэнтрацыі.

Той жа вынік можа быць дасягнуты дабаўленнем у зыходны раствор вядомых колькасцей чыстага растваральніка, г. зн. шляхам вымярэння сярэдніх цяплот развядзення.

Дыферэнцыяльная цеплата растварэння λ_c вызначаецца колькасцю цеплаты, якая выдзяляецца ці паглынаецца пры растварэнні аднаго моля (ці грама) рэчыва ў такой вялікай колькасці раствору гэтага рэчыва, каб канцэнтрацыя яго да і пасля растварэння заставалася практычна нязменнай.

У гранічным выпадку, пры імкненні канцэнтрацыі раствору да нуля, атрымаем роўнасць інтэгральнай і дыферэнцыяльнай цяплот растварэння:

$$L_{c_0}=\lambda_{c_0}.$$

Дыферэнцыяльную цеплату растварэння $\lambda_{c_н}$ знаходзяць шляхам растварэння рэчыва ў растворы, блізкім да насычэння.

Колькасць цеплаты, якая выдзяляецца ці паглынаецца пры ўвядзенні 1 моля (ці грама) чыстага растваральніка ў бясконца вялікую колькасць раствору, так каб яго канцэнтрацыя c_i засталася нязменнай, называецца *дыферэнцыяльнай цеплатой развядзення* Φ_{c_i}. Паміж інтэгральнай і дыферэнцыяльнай цяплотамі растварэння існуе строгая ўзаемасувязь:

$$L_c=\frac{1}{c}\int_0^c \lambda_c dc,$$

дзе c — маляльная канцэнтрацыя, вызначаемая колькасцю моляў рэчыва, растворанага ў 1 кг растваральніка.

Залежнасць паміж цяплотамі растварэння і дыферэнцыяльнай цеплатой развядзення выражаецца суадносінамі

$$L_c-\lambda_c=\frac{\Phi_c}{c}.$$

Глава 5. ХІМІЧНАЯ РАЎНАВАГА

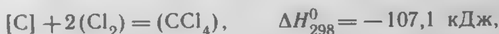
Абарачальныя і неабарачальныя рэакцыі. Канстанта хімічнай раўнавагі, яе залежнасць ад тэмпературы і прыроды рэагуючых рэчываў. Энтрапія і змяненне энтрапіі. Энергія Гібса.

5.1. АБАРАЧАЛЬНЫЯ І НЕАБАРАЧАЛЬНЫЯ РЭАКЦЫІ

Тэрмахімічныя ўраўненні рэакцый з'яўляюцца колькасным выражэннем закону захавання масы-энергіі і дазваляюць глыбей прааналізаваць характар хімічных ператварэнняў, чым пры выкарыстанні ўраўненняў балансу масы рэчываў, якія ўступаюць у рэакцыю і ўтвараюцца пасля яе. Па велічыні і знаку цеплавога эфекту рэакцыі, вылічаных па табліцах, можна, не праводзячы доследу, устанавіць, ці будзе ісці пры звычайнай тэмпературы той або іншы працэс.

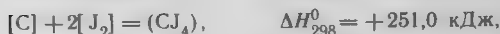
Думка аб тым, што *ў сістэме з усіх верагодных рэакцый пераважнай будзе тая, якая суправаджаецца найбольшым экзатэрмічным эфектам*, выказвалася яшчэ Ю. Томсенам (1854) і М. Бертло (1867). Гэты крытэрый ажыццяўлення працэсаў быў названы *прынцыпам найбольшай работы* або *прынцыпам Бертло*, атаясамліваючым цеплату і работу. У радзе выпадкаў прынцып Бертло сапраўды пацвярджаецца эксперыментам. Напрыклад, пры ўтварэнні галагенідаў вугляроду:

$$[C] + 2(F_2) = (CF_4), \qquad \Delta H^0_{298} = -920{,}5 \text{ кДж},$$



$$[C] + 2(Cl_2) = (CCl_4), \qquad \Delta H^0_{298} = -107{,}1 \text{ кДж},$$

$$[C] + 2\{Br_2\} = (CBr_4), \qquad \Delta H^0_{298} = +75{,}3 \text{ кДж},$$



$$[C] + 2[J_2] = (CJ_4), \qquad \Delta H^0_{298} = +251{,}0 \text{ кДж},$$

экзатэрмічнасць узаемадзеяння пераходзіць у эндатэрмічнасць, што адпавядае актыўнасці гэтых працэсаў і тэрмічнай трываласці галагенідаў. Так, CJ_4 можна раскласці на J_2 і C_2J_4 пры 170 °C, а цалкам — пры 1700 °C; чатырохфтарысты вуглярод практычна не раскладаецца да 3000 °C.

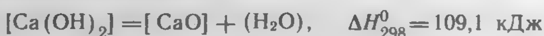
Найбольш выразна прынцып Бертло пацверджаны неабарачальнымі рэакцыямі, якія ідуць да канца і не здольны змяніць накіраванасць пры змяненні тэмпературы і ціску. Прыкладам такіх рэакцый можа служыць экзатэрмічнае раскладанне нітрагліцэрына $C_3H_5(ONO_2)_3$ па схеме

$$\{C_3H_5(ONO_2)_3\} \to 3(CO_2) + 2{,}5(H_2O) + 0{,}5(NO) + 1{,}25(N_2).$$

Гэты працэс мае характар выбуху, суправаджаецца вылучэннем цеплаты ($\Delta H^0_{298} = -1427$ кДж) і ўтварэннем вялікага аб'ёму газаў. Зваротны яму эндатэрмічны працэс немагчыма ажыццявіць ніякімі зменамі ціску і тэмпературы, што з'яўляецца асноўнай прыметай хімічнай неабарачальнасці.

Аднак разам з неабарачальнымі пераўтварэннямі існуе бясконцае мноства хімічна абарачальных рэакцый. Гэтыя рэакцыі нельга растлумачыць з пазіцый прынцыпу Бертло, пры адных паказчыках тэмпературы і ціску яны ідуць у адным напрамку, а пры другіх — у зваротным. Гэтыя працэсы ні ў адным з напрамкаў не ідуць да канца, а толькі да строга вызначаных суадносін зыходных рэчываў і атрыманых прадуктаў. Такі стан названы *хімічнай раўнавагай.*

Прыкладамі хімічна абарачальных працэсаў, якія ідуць пры пастаяннай тэмпературы да стану раўнавагі, могуць служыць тэрмічнае раскладанне гідраксіду кальцыю (хімічны працэс)

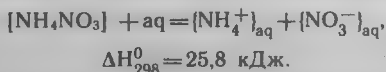

$$[Ca(OH)_2] = [CaO] + (H_2O), \quad \Delta H^0_{298} = 109{,}1 \text{ кДж}$$

і выпарэнне вады (фазавае пераўтварэнне)

$$\{H_2O\} = (H_2O), \quad \Delta H^0_{298} = 40{,}6 \text{ кДж}.$$

У гэтых працэсах кожнаму значэнню тэмпературы адпавядаюць строга вызначаныя значэнні ціску вадзяной пары. Пры дысацыяцыі $Ca(OH)_2$ ціск вадзяной пары пры тэмпературы 450 °C роўны 133 гПа, пры 524 °C — 666 гПа; выпарэнню вады пры тэмпературы 100 °C адпавядае ціск вадзяной пары 1013 гПа. Абарачальнасць працэсаў выпарэння і кандэнсацыі вады пры змяненні тэмпературы можна штодзённа назіраць у выглядзе прыродных з'яў (выпадзенне расы ўначы і выпарэнне яе днём), у быце (выкіпае чайнік і адразу ж пацее вакно), у лабараторыі (дыстыляцыя вады) і г. д.

Аналагічным прыкладам абарачальнага працэсу можа быць растварэнне ў вадзе нітрату амонію:


$$[NH_4NO_3] + aq = \{NH_4^+\}_{aq} + \{NO_3^-\}_{aq},$$
$$\Delta H^0_{298} = 25{,}8 \text{ кДж}.$$

Гэты працэс эндатэрмічны і, згодна з прынцыпам Берт-

ло, не павінен ісці. Дослед жа паказвае, што раўнаважная растваральнасць NH_4NO_3 у вадзе дастаткова вялікая (214 г у 100 мл вады пры 25 °C), пры гэтым растварэнне суправаджаецца паніжэннем тэмпературы аж да —50 °C.

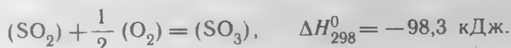
Прыведзеныя прыклады ілюструюць *сапраўдную хімічную раўнавагу*, якая характарызуецца наступнымі прыметамі:

1) пры адсутнасці знешніх уздзеянняў стан раўнавагі сістэмы захоўваецца нязменным у часе;

2) пры змяненні знешніх уздзеянняў (ціску, тэмпературы, канцэнтрацыі рэчываў і г. д.) стан сістэмы змяняецца, але пры аднаўленні зыходных умоў аднаўляецца і зыходны стан.

Акрамя сапраўднай раўнавагі даволі часта сустракаецца так званая *несапраўдная* або *замарожаная раўнавага.* Прыкладамі могуць служыць экзатэрмічныя працэсы, якія ляжаць у аснове сінтэзаў аміяку і сернай кіслаты:

$$(N_2)+3(H_2)=2(NH_3), \qquad \Delta H^0_{298}=-92 \text{ кДж},$$



$$(SO_2)+\frac{1}{2}(O_2)=(SO_3), \qquad \Delta H^0_{298}=-98{,}3 \text{ кДж}.$$

Даныя працэсы пры звычайных умовах павінны былі б ісці, але не ідуць, ствараючы ўражанне раўнаважных газавых сумесей. Аднак з увядзеннем адпаведных каталізатараў гэтыя рэакцыі інтэнсіўна працякаюць да ўстанаўлення сапраўднай хімічнай раўнавагі.

5.2. КАНСТАНТА ХІМІЧНАЙ РАЎНАВАГІ

Усе прыведзеныя вышэй прыклады ўпэўніваюць у тым, што цеплавы эфект рэакцыі не можа служыць колькасным крытэрыем ажыццявімасці хімічных рэакцый, мерай работы хімічных працэсаў. У пошуках такога крытэрыю было створана і развіта *вучэнне аб хімічнай раўнавазе*, асноўныя палажэнні якога будуць выкладзены ў гэтай і наступнай главах. Адным з прыкладаў раўнаважных хімічных ператварэнняў у сумесі газападобных рэчываў можа служыць узаемадзеянне

$$(CO_2)+(H_2)=(CO)+(H_2O), \quad \Delta H^0_{298}=41{,}2 \text{ кДж}. \qquad (5.1)$$

Відавочна, для акта хімічнага ўзаемадзеяння неабходны сутыкненні малекул CO_2 і H_2, колькасць такіх сутыкненняў можна падлічыць.

Дапусцім, маюцца n_{CO_2} малекул вуглякіслага газу і

n_{H_2} малекул вадароду. Максімальная колькасць аднакратных сутыкненняў W_1 малекул CO_2 з кожнай малекулай вадароду роўна n_{CO_2}. Адсюль агульная колькасць сутыкненняў малекул CO_2 з адной малекулай вадароду і паміж сабой будзе прапарцыянальнай n_{CO_2}:

$$W_1 = \alpha_{CO_2} n_{CO_2}.$$

Агульная колькасць сутыкненняў W_2 для малекул вадароду таксама будзе роўна

$$W_2 = \alpha_{H_2} n_{H_2}.$$

Тут α_{CO_2} і α_{H_2} — каэфіцыенты прапарцыянальнасці. Агульная колькасць сутыкненняў $W_{1,2}$ будзе роўна здабытку

$$W_{1,2} = W_1 W_2 = \alpha_{CO_2} \alpha_{H_2} n_{CO_2} n_{H_2}. \qquad (5.2)$$

Замест ліку часціц n_{CO_2} і n_{H_2} зручней карыстацца велічынямі канцэнтрацый

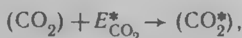
$$c_{CO_2} = \frac{n_{CO_2}}{N_A V} \text{ і } c_{H_2} = \frac{n_{H_2}}{N_A V},$$

дзе N_A — пастаянная Авагадра, V — аб'ём газу. У гэтым выпадку выраз (5.2) прыме выгляд

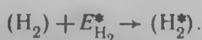
$$W_{1,2} = \alpha_{CO_2} N_A V c_{CO_2} \alpha_{H_2} N_A V c_{H_2} = \beta_{CO_2} \beta_{H_2} c_{CO_2} c_{H_2}, \qquad (5.3)$$

дзе $\beta_{CO_2} = \alpha_{CO_2} N_A V$, $\beta_{H_2} = \alpha_{H_2} N_A V$.

Аднак сутыкненні часціц яшчэ не вызначаюць магчымасці іх хімічнага ўзаемадзеяння. Большасць такіх сутыкненняў носіць пругкі характар, падобны на сутыкненні більярдных шароў. І толькі саўдарэнні найбольш энергічных малекул, якія за кошт энергіі сутыкнення ўзбуджаюцца, прыводзяць да хімічнага ўзаемадзеяння і хімічнай перабудовы малекул. Кожны сорт малекул патрабуе для такога ўзбуджэння пэўную энергію E^*. Схематычна ўзбуджэнне малекул пры саўдарэнні можна адлюстраваць наступным чынам:



$$(CO_2) + E^*_{CO_2} \rightarrow (CO_2^*),$$



$$(H_2) + E^*_{H_2} \rightarrow (H_2^*).$$

Калі кінетычная энергія саўдарэнняў малекул вуглякісла-

га газу і вадароду будзе меншай за суму $E^*_{CO_2}+E^*_{H_2}$, то малекулы, што сутыкнуліся, не пяройдуць у дастаткова актыўны стан і адбудзецца простае пругкае сутыкненне часціц. Толькі тыя сутыкненні, энергія якіх роўная ці большая за суму $E^*_{CO_2}+E^*_{H_2}$, прыводзяць да ўтварэння прадуктаў рэакцыі, г. зн. малекул H_2O і CO.

З фізікі вядомы *закон Максвела — Больцмана*, які ў колькаснай форме характарызуе размеркаванне часціц па велічынях іх энергіі. Згодна з гэтым законам, лік часціц n^*, якія валодаюць энергіяй E^*, выражаецца суадносінамі

$$\frac{n^*}{n_{\text{аг}}}=e^{-\frac{E^*}{RT}}, \tag{5.4}$$

дзе n^* — лік часціц, якія валодаюць энергіяй E^*; $n_{\text{аг}}$ — агульны лік часціц; R — газавая пастаянная; T — тэмпература; e — аснова натуральных лагарыфмаў.

Калі аб'яднаць ураўненні (5.2) — (5.4), атрымаем выраз для ліку актыўных сутыкненняў

$$W^*_{1,2}=\beta_{CO_2}\left[c_{CO_2}e^{-\frac{E^*_{CO_2}}{RT}}\right]\beta_{H_2}\left[c_{H_2}e^{-\frac{E^*_{H_2}}{RT}}\right]=$$

$$=\beta_{CO_2}\beta_{H_2}c_{CO_2}c_{H_2}e^{-\frac{E^*_{CO_2}+E^*_{H_2}}{RT}},$$

якія прыводзяць да ўтварэння прадуктаў рэакцыі (5.1). Паколькі гэта рэакцыя абарачальная, са з'яўленнем канечных прадуктаў H_2O і CO становіцца магчымым іх зваротнае ўзаемадзеянне $(H_2O)+(CO)\rightarrow$. Лік актыўных саўдарэнняў, якія прыводзяць да хімічнага ўзаемадзеяння, у гэтым працэсе складзе

$$W^*_{3,4}=\beta_{H_2O}\,\beta_{CO}c_{H_2O}c_{CO}e^{-\frac{E^*_{H_2O}+E^*_{CO}}{RT}},$$

дзе $E^*_{H_2O}$ і E^*_{CO} — энергія актывацыі малекул H_2O і CO.

Варта адзначыць, што рэальныя хімічныя працэсы ў асноўным вызначаюцца сукупнасцю двайных саўдарэнняў рэагуючых малекул, трайныя саўдарэнні вельмі рэдкія.

Калі агульная колькасць рэчыва ў разглядаемай сістэме пастаянная, то лік хімічна актыўных саўдарэнняў мале-

кул, якія характарызуюць прамую рэакцыю, з цягам часу павінен змяншацца з-за зніжэння канцэнтрацыі CO_2 і H_2; лік жа актыўных сутыкненняў малекул H_2O і CO з павелічэннем канцэнтрацыі будзе ўзрастаць. Тады абавязкова наступіць такі момант, калі $W^*_{1,2}$ стане роўным $W^*_{3,4}$. З гэтага моманту ў сістэме ўстанаўліваецца хімічная раўнавага, г. зн. такі стан, пры якім суадносіны раўнаважных канцэнтрацый ужо не залежаць ад часу. Такая раўнавага называецца *дынамічнай.*

Такім чынам, раўнаважны стан характарызуецца ўмовай

$$W^*_{1,2}=W^*_{3,4},$$

значыць,

$$\beta_{CO_2}\beta_{H_2}C_{CO_2}C_{H_2}e^{-\frac{E^*_{CO_2}+E^*_{H_2}}{RT}}=\beta_{H_2O}\beta_{CO}C_{H_2O}C_{CO}e^{-\frac{E^*_{H_2O}+E^*_{CO}}{RT}}.$$

Перанясём сімвалы раўнаважных канцэнтрацый у адзін бок ад знака роўнасці, а ўсе астатнія — у другі:

$$\frac{\beta_{CO_2}\beta_{H_2}}{\beta_{H_2O}\beta_{CO}}\exp\left[-\frac{E^*_{CO_2}+E^*_{H_2}-E^*_{H_2O}-E^*_{CO}}{RT}\right]=\frac{c_{H_2O}c_{CO}}{c_{CO_2}c_{H_2}}. \quad (5.5)$$

У такім выпадку левая частка ўраўнення (5.5) для гэтай сістэмы рэчываў пры зададзенай тэмпературы ўяўляе сабой пастаянную велічыню, якая атрымала назву *канстанты хімічнай раўнавагі (К). Канстанта раўнавагі залежыць толькі ад прыроды рэагуючых рэчываў і тэмпературы і не залежыць ад ціску і канцэнтрацыі рэагуючых рэчываў.* Такім чынам, правая частка ўраўнення (5.5) можа быць прыраўнавана да велічыні канстанты хімічнай раўнавагі:

$$K=\frac{c_{H_2O}c_{CO}}{c_{CO_2}c_{H_2}}. \quad (5.6)$$

Ураўненне (5.6) адлюстроўвае аб'ектыўны закон прыроды, які атрымаў назву *закону дзеючых мас* і эмпірычна быў устаноўлены К. Гульдбергам і П. Вааге (1864—1867). Гэты закон з'яўляецца фундаментам вучэння аб хімічнай раўнавазе і найважнейшай састаўной часткай дысцыпліны, называемай тэрмадынамікай.

Адзін з вынікаў закону дзеючых мас — *правіла зрушэння раўнавагі* Ле Шатэлье (1884), якое фармулюецца наступным чынам: *калі на раўнаважную сістэму зрабіць*

знешняе ўздзеянне, то раўнавага будзе зрушвацца ў напрамку гэтага ўздзеяння да той пары, пакуль нарастаючае ў сістэме процідзеянне не стане роўнае знешняму дзеянню.

5.3. ЭНТРАПІЯ І ЗМЯНЕННЕ ЭНТРАПІІ

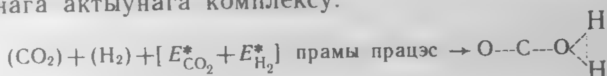
Вернемся да аналізу выразу (5.5). Пры лагарыфміраванні ён прымае выгляд

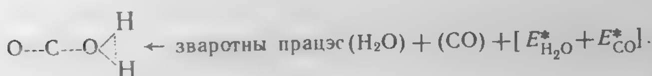
$$\ln K = \ln \frac{\beta_{CO_2}\beta_{H_2}}{\beta_{H_2O}\beta_{CO}} - \frac{\Delta E^*}{RT} = \Delta \ln \beta_i - \frac{\Delta E^*}{RT}. \qquad (5.7)$$

Калі памножым правую і левую часткі ўраўнення (5.7) на $-RT$, атрымаем

$$-RT \ln K = \Delta E^* - TR\Delta \ln \beta_i. \qquad (5.8)$$

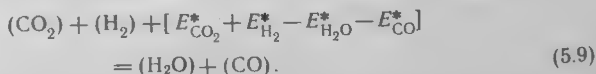
Разгледзім уважліва складаемыя правай часткі ўраўнення (5.8). Па ўмове ΔE^* характарызуе суму значэнняў энергіі актывацыі прамога і зваротнага працэсаў раўнавагі (5.1), кожны з якіх прыводзіць да ўтварэння энергетычна ўзбуджанага актыўнага комплексу:





Актыўным комплексам называюць некаторую камбінацыю атамаў узаемадзеючых рэчываў, якія валодаюць максімумам энергіі, такая камбінацыя з энергетычным выйгрышам самаадвольна распадаецца на прадукты рэакцыі.

Спалучаючы прамую і зваротную рэакцыі, атрымаем



$$(CO_2) + (H_2) + [E^*_{CO_2} + E^*_{H_2} - E^*_{H_2O} - E^*_{CO}] = (H_2O) + (CO). \qquad (5.9)$$

Параўнанне раўнавагі (5.9) з тэрмахімічным ураўненнем

$$(CO_2) + (H_2) + \Delta H^0_{298} = (H_2O) + (CO) \qquad (5.10)$$

паказвае, што $[E^*_{CO_2} + E^*_{H_2} - E^*_{H_2O} - E^*_{CO}] = \Delta E^*$ ёсць не што іншае, як цеплавы эфект рэакцыі (5.1), г. зн.

$$\Delta E^* = \Delta H^0_{298}.$$

Другім складаемым у правай частцы ўраўнення (5.7) з'яўляецца здабытак $TR\Delta\ln\beta_i$. Сэнс сімвалу β у выразе (5.3) становіцца зразумелым, калі задаць умову $c_{CO_2}=c_{H_2}=c_{H_2O}=c_{CO}=1$ кмоль/м^3, адкуль

$$W_{1,2}=\beta_{CO_2}\beta_{H_2}, \quad W_{3,4}=\beta_{H_2O}\beta_{CO}.$$

Такім чынам, здабытак β_2 уяўляе сабой агульны лік саўдарэнняў часціц газавай сумесі пры ўмове роўнасці ўсіх канцэнтрацый 1 кмоль/м^3. Паколькі лік саўдарэнняў часціц характарызуе беспарадак у сістэме, выраз тыпу $R\ln\beta$ прынята лічыць колькаснай мерай бязладнасці руху малекул у газах, вадкасці, атамаў у малекулах, атамаў і іонаў у рашотках крышталёў і г. д. Такая *мера бязладнасці* атрымала назву *энтрапіі* S, г. зн.

$$R\ln\beta=S.$$

Энтрапія мае размернасць Дж/моль·К (для кароткасці э. а.).

Неўпарадкаванасць руху часціц, што ўтвараюць дадзенае рэчыва, прынята характарызаваць з дапамогай верагоднасці стану (W). Пад ёй разумеюць лік мімалётных станаў, якія ажыццяўляюцца ў кожны дадзены момант часу. Паміж верагоднасцю дадзенага стану рэчыва і яго энтрапіяй устаноўлена колькасная ўзаемасувязь (формула А. Больцмана):

$$k\ln W=S,$$

дзе k — пастаянная Больцмана.

Сам па сабе лік саўдарэнняў характарызуе толькі пастунальны рух часціц газу і адпаведную энтрапію гэтага руху. Унутры малекул утвараючыя іх атамы заўжды знаходзяцца ў адносным вагальным руху (нават пры абсалютным нулі тэмпературы захоўваюцца «нулявыя» ваганні). Унутрымалекулярнаму вагальнаму руху адпавядае вагальная складальная энтрапіі, якая залежыць ад ліку атамаў у малекуле, характару сувязей атамаў у малекуле і геаметрыі іх узаемнага размяшчэння. Акрамя таго, малекулы ў цэлым ці іх часткі могуць вярцецца, гэтаму вярчальнаму руху адпавядае вярчальная складальная энтрапіі. Поўная энтрапія складаецца з паступальнай, вагальнай і вярчальнай складальных (у валентна не насычаных злучэннях ёсць яшчэ так званая электронная энтрапія):

$$S_{\text{поўн}}=S_{\text{паст}}+S_{\text{ваг}}+S_{\text{вярч}},$$

г. зн. кожнае рэчыва ў адпаведным агрэгатным стане надзелена акрэсленым, уласцівым толькі яму значэннем энтрапіі. Найбольш упарадкаваны стан рэчыва — крышталічны, для яго характэрна найменшае значэнне энтрапіі. Вадкаму і парападобнаму станам адпавядаюць больш высокія значэнні энтрапіі, бо ў гэтым выпадку неўпарадкаванасць руху часціц узрастае. Напрыклад, энтрапія 1 моля лёду роўна 47,95 э. а. пры 0 °C, вадкай вады — 69,96 э. а., а вадзяной пары — 188,74 э. а. пры 25 °C.

Энтрапія як мера хаосу звязана не толькі з рухам, але і з лікам часціц рэчыва, іх масай і характарам узаемнага размяшчэння. Так, 1 моль газападобнага двухатамнага фосфару (P_2) мае энтрапію 218,4 э. а., а чатырохатамнага (P_4) — 279,9 э. а.

З павелічэннем масы аднолькавых па форме газападобных малекул у радзе CH_4, CF_4, CBr_4 узрастаюць і значэнні энтрапіі гэтых злучэнняў — 186,2; 261,5 і 358,2 э. а. адпаведна. *Энтрапія не можа быць адмоўнай.* Пры поўнай упарадкаванасці структуры крышталічнай рашоткі (пры тэмпературы 0К) энтрапія можа быць роўна нулю. Значэнні стандартных энтрапій індывідуальных рэчываў прадстаўлены ў дадатку IV.

Такім чынам, ва ўраўненні (5.8) выраз $R\Delta\ln\beta_i$ уяўляе сабой алгебраічную суму энтрапій удзельнікаў раўнавагі (5.1), якую называюць змяненнем энтрапіі і абазначаюць сімвалам ΔS^0, г. зн.

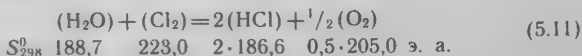
$$\Delta S^0 = (S^0_{H_2O} + S^0_{CO}) - (S^0_{CO_2} + S^0_{H_2});$$

падставіўшы стандартныя значэнні энтрапій, атрымаем

$$\Delta S^0 = 188{,}7 + 197{,}4 - (213{,}6 + 130{,}5) = 42{,}0 \text{ э. а.}$$

Калі ва ўраўненні рэакцыі стэхіяметрычныя каэфіцыенты адрозніваюцца ад адзінкі, то значэнне энтрапіі, вызначанае для 1 моля, трэба памножыць на стэхіяметрычны каэфіцыент.

Напрыклад, для працэсу



$$\begin{array}{lllll} & (H_2O) + & (Cl_2) = & 2(HCl) + & {}^1/_2(O_2) \\ S^0_{298} & 188{,}7 & 223{,}0 & 2\cdot 186{,}6 & 0{,}5\cdot 205{,}0 \text{ э. а.} \end{array} \quad (5.11)$$

змяненне энтрапіі

$$\Delta S^0_{298} = 2\cdot 186{,}6 + 0{,}5\cdot 205{,}0 < 188{,}7 - 223{,}0 = 64{,}0 \text{ э. а.}$$

Улічваючы ўсё выкладзенае вышэй, роўнасць (5.8) можна запісаць так:

$$-RT\ln K=\Delta H^0-T\Delta S^0. \qquad (5.12)$$

Левая частка ўраўнення (5.12) мае размернасць энергіі (Дж/моль) і характарызуе ўзровень энергіі сістэмы, адпавядаючай раўнаважным канцэнтрацыям узаемадзейных рэчываў, г. зн. стану раўнавагі. Каб атрымаць выраз для работы хімічнай рэакцыі (5.11), неабходна мець два ўзроўні энергіі або станы сістэмы, якія адпавядаюць рознай глыбіні хімічнай рэакцыі пры зададзенай тэмпературы. Паколькі адзін з гэтых станаў раўнаважны з узроўнем энергіі

$$-RT\ln\frac{C^2_{HCl}C^{0,5}_{O_2}}{c_{H_2O}c_{Cl_2}}=-RT\ln K_C, \qquad (5.13)$$

другі стан павінен быць нераўнаважным, і яму павінен адпавядаць іншы, зыходны ўзровень энергіі

$$-RT\ln\frac{q^2_{HCl}q^{0,5}_{O_2}}{q_{H_2O}q_{Cl_2}}, \qquad (5.14)$$

тут q_i — нераўнаважныя значэнні канцэнтрацый.

Пераход з адвольнага энергетычнага ўзроўню (5.14) на раўнаважны (5.13) павінен характарызавацца змяненнем энергіі, за кошт якой ажыццяўляецца работа хімічнай рэакцыі:

$$\Delta G_T=RT\ln\frac{q^2_{HCl}q^{0,5}_{O_2}}{q_{H_2O}q_{Cl_2}}-RT\ln K_C, \qquad (5.15)$$

Сімвал ΔG_T уяўляе сабой змяненне энергіі сістэмы або работу рэакцыі пры пераходзе ад адвольных канцэнтрацый да раўнаважных, C_i, пры $p=\mathrm{const}$ (5.15).

Такім чынам, велічыня работы залежыць не толькі ад раўнаважных канцэнтрацый, строга вызначаных прыродай рэагуючых рэчываў і тэмпературай, але і ад значэнняў зыходных канцэнтрацый, якія могуць быць выбраны адвольна. Для выключэння такой няпэўнасці ўводзяць умову стандартнасці зыходных канцэнтрацый рэагуючых рэчываў $q_i=1$ кмоль/м^3. З улікам гэтай умовы стандартная велічыня ΔG^0_T звязана з канстантай раўнавагі суадносінамі

$$\Delta G_T^0 = -RT\ln K_C.$$

Параўноўваючы гэтыя суадносіны з ураўненнем (5.12) і ўвеўшы ўмову тэмпературнай залежнасці ΔH^0 і ΔS^0, атрымаем

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_T^0 - T\Delta S_T^0,$$

або прыблізна (таму што залежнасць ад тэмпературы невялікая)

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_{298}^0 - T\Delta S_{298}^0 = -RT\ln K_C. \quad (5.16)$$

Выраз (5.16) называюць асноўным ураўненнем тэрмадынамікі, ён колькасна звязвае паміж сабой закон дзеючых мас (К), цеплавы эфект рэакцыі (ΔH_{298}^0), меру хаатычнасці руху і размяшчэння часціц (ΔS_{298}^0) і тэмпературу (T) з велічынёй работы ΔG_T^0. Велічыня G характарызуе ўзровень энергіі пры выкананні работы хімічнай рэакцыі ва ўмовах пастаянства ціску. Названа гэта велічыня *энергіяй Гібса* ў гонар вядомага амерыканскага фізіка.

Калі раўнавага ўстанаўліваецца ў газавай фазе ці з удзелам газаў, то пры невялікім ціску, карыстаючыся ўраўненнем Мендзялеева — Клапейрона, можна перайсці ад парцыяльных малярных канцэнтрацый да парцыяльнага ціску кампанентаў:

$$p_i = c_iRT = 0{,}00831 \cdot c_iT,$$

дзе c_i — канцэнтрацыя, кмоль/м^3; p_i — ціск, Па. Пры атмасферным ціску $1{,}013 \cdot 10^5$ Па і тэмпературы 273 К малярная канцэнтрацыя газу

$$c_i = \frac{p_i}{RT} = \frac{1{,}013 \cdot 10^5}{8{,}31 \cdot 273} = 0{,}0447 \text{ кмоль/м}^3.$$

Пры $c_i = 1$ кмоль/м^3 $p_i = 8{,}31 \cdot T \cdot 1000 = 8{,}31 \cdot 273 \times \times 1000 = 2269$ кПа $= 2{,}27 \cdot 10^6$ Па. Калі ў якасці стандартнай велічыні зыходнага парцыяльнага ціску кожнага газападобнага кампанента раўнаважнай газавай сумесі прыняць $p_i = 1{,}013 \cdot 10^5$ Па, то ўраўненне ізатэрмы (5.15) прыме выгляд

$$\Delta G_T^0 = 19{,}147T \lg (1{,}013 \cdot 10^5)^{\Delta\nu} - 19{,}147T \lg K_p \approx$$
$$\approx 95{,}8T \cdot \Delta\nu - 19{,}14T \lg K_p,$$

дзе $\Delta\nu$ — алгебраічная сума каэфіцыентаў, якія стаяць ва ўраўненні рэакцыі перад газападобнымі кампанентамі (для рэакцыі (5.11) $\Delta\nu=(2+0{,}5-1-1)=0{,}5$).

Такім чынам, для газавых рэакцый (раўнаважных) асноўнае ўраўненне тэрмадынамікі (5.12) прымае выгляд (калі p у Па)

$$95{,}8T\Delta\nu-19{,}147T\lg K_p=\Delta H^0-T\Delta S^0$$

або

$$-19{,}147T\lg K_p=\Delta H^0-T(\Delta S^0+95{,}8\Delta\nu).$$

5.5. КАЛАРЫМЕТРЫЧНЫЯ МЕТАДЫ ВЫЗНАЧЭННЯ ЦЕПЛАЁМІСТАСЦІ І ЭНТРАПІІ

Каларыметрыя — раздзел эксперыментальнай хіміі, у які ўваходзяць метады вызначэння цеплаёмістасці рэчываў, цеплавых эфектаў фазавых і хімічных ператварэнняў, растварэння, адсорбцыі і іншых працэсаў. Важнай тэрмахімічнай характарыстыкай рэчыва, якую можна эксперыментальна атрымаць з дапамогай каларыметрычных метадаў, з'яўляецца цеплаёмістасць. Яна вызначаецца адносінамі колькасці цеплаты, надаваемай гэтаму целу, да змянення яго тэмпературы, Дж/К.

Цеплаёмістасць, вымераная пры пастаянным аб'ёме ($V=\text{const}$), называецца *ізахорнай* і выражаецца вытворнай ад унутранай энергіі U па тэмпературы:

$$C_V=\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V.$$

Цеплаёмістасць, вымераная пры пастаянным ціску ($p=\text{const}$), называецца *ізабарнай* і роўна вытворнай энтальпіі *(H)* па тэмпературы (ураўненне Кірхгофа):

$$C_p=\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p.$$

Цеплаёмістасць вымяраецца ў Дж/моль·К і з'яўляецца экстэнсіўнай велічынёй, г. зн. прапарцыянальнай масе рэчыва. Яна характарызуе прыроду рэчываў і таму залежыць ад іх саставу і агрэгатнага стану.

Для аднаго і таго ж рэчыва заўжды выконваюцца суадносіны

$$C_p>C_V,$$

паколькі пры пастаянным ціску частка падведзенай энергіі

траціцца на работу расшырэння. Узаемасувязь C_p і C_V мае выгляд

$$C_p - C_V = p\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \qquad (5.17)$$

У выпадку ідэальнага газу, для якога справядлівы закон Мендзялеева — Клапейрона $pV = nRT$, выраз (5.17) набудзе выгляд

$$C_p - C_V = R. \qquad (5.18)$$

Для цвёрдых рэчываў ураўненне (5.17) ператворыцца ў

$$C_p - C_V = T(3\alpha)^2 \frac{V}{\beta}, \qquad (5.19)$$

дзе α — каэфіцыент тэрмічнага расшырэння; β — сціскальнасць (змяненне аб'ёму пад дзеяннем ціску); V — малярны (ці атамны) аб'ём.

У адпаведнасці з квантавай тэорыяй цеплаёмістасці C_V роўна нулю пры $T = 0$ і павялічваецца пры павышэнні тэмпературы, імкнучыся да некаторай гранічнай велічыні.

Для ідэальнага аднаатамнага газу гэтай гранічнай велічынёй будзе

$$C_V = 3(R/2),$$

дзе $R/2$ — цеплаёмістасць з разліку на адну паступальную ступень свабоды (усяго такіх ступеней свабоды ў аднаатамнага газу — тры).

Калі малекулы газу шмататамныя, то пры разліку цеплаёмістасці, акрамя іх паступальнага руху, неабходна ўлічваць вагальныя і вярчальныя ступені свабоды ўнутры малекул:

$$C_V = C_{паст} + C_{ваг} + C_{вярч}.$$

На кожную вагальную ступень свабоды прыпадае цеплаёмістасць, гранічнае значэнне якой роўна R, а на кожную вярчальную — $R/2$.

Такім чынам, цеплаёмістасць газу пры дастаткова высокай тэмпературы і нізкім ціску (умова ідэальнасці рэальнага газу)

$$C_V = \underset{паст}{3R/2} + \underset{ваг}{nR} + \underset{вярч}{m \cdot R/2},$$

дзе n — лік вагальных ступеней свабоды; m — лік вярчальных ступеней свабоды; R — газавая пастаянная.

Для рэальных газаў, г. зн. пры нізкіх тэмпературах, блізкіх да абсалютнага нуля, вярчальная і паступальная складальныя цеплаёмістасці хутка змяншаюцца, імкнучыся да нуля. Так, для малекул азоту N_2 вярчальная цеплаёмістасць рэзка адхіляецца ад гранічнай велічыні $2 \cdot R/2 = 8{,}31$ Дж/(моль·К) пры тэмпературах ніжэй 3 К. Насупраць, вагальная складальная пачынае «вымярзаць» пры высокіх тэмпературах — з 3340 К і ніжэй.

Цеплаёмістасць цвёрдага цела пры дастаткова высокіх тэмпературах вызначаецца толькі ваганнямі атамаў у вузлах крышталічнай рашоткі. Паступальны і вярчальны рухі ў крышталях адсутнічаюць. Таму гранічная велічыня цеплаёмістасці цвёрдага цела $C_V = 3R$ (тры ступені свабоды кожнага атама ў крышталі).

Пры тэмпературах, блізкіх да абсалютнага нуля, C_V цвёрдага цела таксама імкнецца да нуля.

Цеплаёмістасць вадкасцей блізкая да цеплаёмістасці адпаведных цвёрдых целаў.

Цеплаёмістасць пры пастаянным ціску C_p, якая больш за ўсё адпавядае ўмовам хімічнага эксперыменту, можа быць вылічана з C_V з улікам суадносін (5.18) і (5.19).

Са сказанага вынікае, што цеплаёмістасць у межах дастаткова высокіх тэмператур нязначна залежыць ад тэмпературы. Аднак у дакладных разліках ігнараваць гэтай залежнасцю нельга. На жаль, яна не можа быць аналітычна выведзена з іншых тэрмадынамічных уласцівасцей рэчыва і вызначаецца толькі эксперыментальна. Атрыманыя вынікі выражаюць з дапамогай эмпірычных ураўненняў тыпу

$$C_p = a + bT + cT^2 + \ldots$$
$$C_p = \alpha + \beta T + \gamma T^2 + \ldots$$

і іншых (тут a, b, c, α, β, γ — пастаянныя).

Змяненне цеплаёмістасці ў працэсе хімічнай рэакцыі ўлічваецца перш за ўсё пры знаходжанні тэмпературнай залежнасці яе цеплавога эфекту ΔH^0_T, які ў агульным выпадку вызначаецца ўраўненнем Кірхгофа або яго асобнай інтэгральнай формай

$$\Delta H^0_T = \Delta H^0_{298} + \int_{298}^{T} \Delta C_p dT.$$

У першым прыбліжэнні, калі прыняць $\Delta C_p \neq f(T)$, атрымаем спрошчаную формулу

$$\Delta H^0_T = \Delta H^0_{298} + \Delta C_p (T - 298).$$

Выкарыстаўшы тэмпературную залежнасць, можна вылічыць значэнні важных для тэорыі характарыстык цеплазмяшчальнасці

$$H_T^0-H_0^0=\int_0^T C_p dT. \qquad (5.20)$$

Калі ў інтэрвале ад 0 да T К дадзенае крышталічнае рэчыва пераадольвае паліморфнаеператварэнне, плаўленне і кіпенне, то ўраўненне (5.20) рашаецца асобна для кожнага тэмпературнага інтэрвалу гамагеннасці. У гэтым выпадку цеплазмяшчальнасць рэчыва ва ўказаных тэмпературных інтэрвалах знаходзіцца з ураўнення

$$H_T^0-H_0^0=\int_0^{T_{пер}}(C_p)_1\,dT+\Delta H^0_{пер}+\int_{T_{пер}}^{T_{пл}}(C_p)_2 dT+\Delta H^0_{пл}+$$

$$+\int_{T_{пл}}^{T_{кіп}}(C_p)_3 dT+\Delta H^0_{вып}+\int_{T_{кіп}}^{T}(C_p)_4 dT.$$

Тэмпературныя інтэрвалы: 1) ад 0 да $T_{пер}$; 2) ад $T_{пер}$ да $T_{пл}$; 3) ад $T_{пл}$ да $T_{кіп}$; 4) ад $T_{кіп}$ да T. Тут $T_{пер}$ абазначае тэмпературу пераходу з адной крышталічнай структуры ў другую — паліморфны пераход.

Разлік цеплазмяшчальнасці па тэмпературнай залежнасці цеплаёмістасці і цяплотах фазавых пераходаў прыведзены на рыс. 5.5.1.

Рыс. 5.5.1. Графічны спосаб вызначэння цеплазмяшчальнасці рэчыва $H_T^\circ - H_0^\circ$ па тэмпературнай залежнасці цеплаёмістасці.

Акрамя цеплазмяшчальнасці (энтальпіі) і цеплаёмістасці, ёсць яшчэ адна важная тэрмадынамічная характарыстыка, якая можа быць вызначана па эксперыментальных даных для цеплаёмістасці, г. зн. з дапамогай каларыметрычнага метаду. Гэта *энтрапія*, якая абазначаецца сімвалам S.

Па сваёй прыродзе энтрапія з'яўляецца колькаснай мерай хаосу. Для ідэальнага аднаатамнага газу яе можна вылічыць па формуле

$$S=R\ln\frac{(2\pi k)^{3/2}}{h^3N_A^{5/2}}+\frac{3}{2}R\ln A+\frac{5}{2}R\ln T-R\ln p+$$

$$+\frac{5}{2}R+R\ln R,$$

дзе k — канстанта Больцмана; h — пастаянная Планка; N_A — лік Авагадра; R — газавая пастаянная; A — атамная вага газавых часціц; T — абсалютная тэмпература; p — ціск газу.

Вышэй ужо адзначалася, што неабходна ўлічваць паступальны (для газападобных малекул), вагальны, вярчальны, а таксама электронны рух, г. зн. поўная энтрапія рэчыва можа разглядацца як сума складальных гэтых ураўненняў

$$S=S_{паст}+S_{ваг}+S_{вярч}+S_{электр}.$$

Кожная з іх разлічваецца метадамі статыстычнай тэрмадынамікі.

У хімічнай тэрмадынаміцы энтрапія функцыянальна звязваецца з рознымі фізіка-хімічнымі характарыстыкамі рэчыва ці ўмовамі, у якіх гэта рэчыва знаходзіцца, напрыклад:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T=\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V;\quad \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T=-\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p; \qquad (5.21)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V=\frac{C_V}{T};\quad \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p=\frac{C_p}{T}. \qquad (5.22)$$

Суадносіны (5.21) характарызуюць залежнасць энтрапіі ад аб'ёму і ціску, а (5.22) — ад тэмпературы. Апошнія найбольш важныя ў практычным плане. У прыватнасці, калі праінтэгруем (5.22), атрымаем

$$S_T-S_{298}=\int_{298}^{T}\frac{C_p}{T}dT \qquad (5.23)$$

або

$$S_T-S_0=\int_{0}^{T}\frac{C_p}{T}dT. \qquad (5.24)$$

Ураўненне (5.23) дазваляе вылічыць значэнне энтрапіі пры любой тэмпературы, а (5.24) — абсалютнае значэнне энтрапіі. Для гэтай мэты варта карыстацца пастулатам Планка, згодна з якім энтрапія чыстага рэчыва (дакладней, чыстага ізатопу) пры абсалютным нулі роўна нулю, г. зн. $T=0$. Тады ўраўненне (5.24) прыме выгляд

$$S_T=\int_0^T \frac{C_p}{T}\,dT. \tag{5.25}$$

У сапраўднасці нават у чыстым рэчыве маюцца прымесі, якія перайначваюць структуру. Акрамя таго, наяўнасць ізатопаў робіць атамы элемента ў рэчыве неідэнтычнымі. Усё гэта ўносіць беспарадак і павялічвае энтрапію. Аднак прырашчэнне энтрапіі вельмі нязначнае (звычайна парадку 4—8 кДж/моль·К) і пры вызначэнні ΔS рэакцыі практычна цалкам кампенсуецца

$$\left(\Delta S=\sum_i S_{i\,(\text{кан})}-\sum_i S_{i\,(\text{пач})}\right).$$

Такім чынам, ведаючы тэмпературную залежнасць цеплаёмістасці, вымеранай каларыметрычным метадам у інтэрвале ад 0 да T К, з дапамогай ураўнення (5.25) можна вылічыць абсалютную энтрапію рэчыва.

Калі пры тэмпературы ад 0 да T К рэчыва зведвае фазавыя пераўтварэнні (паліморфныя пераходы, плаўленне, кіпенне), то ўраўненне (5.25) рашаецца асобна для кожнай тэмпературнай вобласці гамагеннасці:

$$S=\int_0^{T_{\text{пер}}}\frac{(C_p)_{0-\text{пер}}}{T}\,dT+\frac{\Delta H^0_{\text{пер}}}{T_{\text{пер}}}+\int_{T_{\text{пер}}}^{T_{\text{пл}}}\frac{(C_p)_{\text{пер}-\text{пл}}}{T}+\frac{\Delta H^0_{\text{пл}}}{T_{\text{пл}}}+$$

$$+\int_{T_{\text{пл}}}^{T_{\text{кіп}}}\frac{(C_p)_{\text{пл}-\text{кіп}}}{T}\,dT+\frac{\Delta H^0_{\text{вып}}}{T_{\text{кіп}}}+\int_{T_{\text{кіп}}}^{T}\frac{(C_p)_{\text{кіп}-T}}{T}\,dT. \tag{5.26}$$

У якасці прыкладу прывядзём разлік стандартнай энтрапіі S^0_{298} газападобнага этылену C_2H_4 па эксперыментальных даных для цеплаёмістасці, змешчаны ў табл. 5.1. Неабходныя для гэтага значэнні $\frac{\Delta H^0_{\text{пл}}}{T_{\text{пл}}}=\Delta S^0_{\text{пл}}$ і $\frac{\Delta H^0_{\text{вып}}}{T_{\text{кіп}}}=\Delta S^0_{\text{вып}}$ роўны адпаведна

$\frac{3348}{103{,}9}=32{,}3$ Дж/моль·К і $\frac{13541}{169{,}4}=80{,}0$ Дж/моль·К.

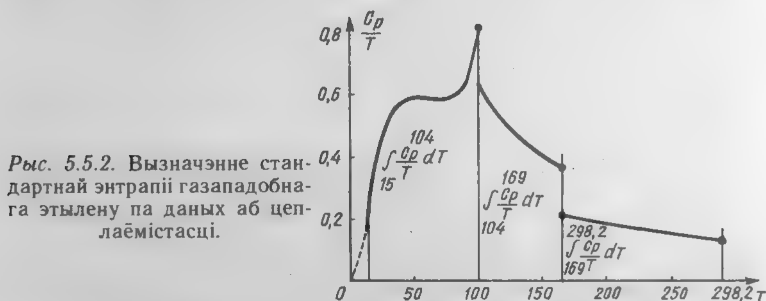
Згодна з суадносінамі (5.26),

$$S^0_{298}=\int\limits_0^{103,9}\frac{C_p}{T}dT+\Delta S_{\text{пл}}+\int\limits_{103,9}^{109,4}\frac{C_p}{T}dT+\Delta S_{\text{вып}}+\int\limits_{169,4}^{298,15}\frac{C_p}{T}dT.$$

Кожны з інтэгральных членаў гэтага ўраўнення знаходзіцца графічна, шляхам пабудовы графіка ў каардынатах $\frac{C_p}{T}-T$ па даных табл. 5.1 (рыс. 5.5.2) і акрэслення плошчаў, абмежаваных каардынатнымі восямі і крывой $\frac{C_p}{T}-f(T)$ у інтэрвале тэмператур існавання кожнай з фаз.

Табл. 5.1. **Значэнні цеплаёмістасці C_p для C_2H_4**

Крышталічны		Расплаўлены		Парападобны	
T, K	C_p, Дж/моль·К	T, K	C_p, Дж/моль·К	T, K	C_p, Дж/моль·К
0	0	110	68,9	179,6	36,8
15	2,855	130	68,0	210,8	37,4
25	10,61	140	67,5	250,9	39,6
65	40,0	160	67,2	293,5	43,3
95	61,7				



Рыс. 5.5.2. Вызначэнне стандартнай энтрапіі газападобнага этылену па даных аб цеплаёмістасці.

Памераўшы плошчы, вылічым энтрапію C_2H_4 у розных агрэгатных станах:

$$S^0_{\text{цв}}=\int\limits_0^{103,9}\frac{C_{p(\text{цв})}}{T}dT=52,09\ \text{Дж/моль·К},$$

$$S^0_{\text{вад}}=\int\limits_{103,9}^{169,4}\frac{C_{p\,(\text{вад})}}{T}dT=33,10\ \text{Дж/моль·К},$$

$$S^0=\int\limits_{169,4}^{298,2}\frac{C_{p(2)}}{T}dT=21,42\ \text{Дж/моль·К}.$$

Глава 6. ЗРУШЭННЕ ХІМІЧНАЙ РАЎНАВАГІ

Тэрмадынамічны аналіз хімічных ператварэнняў. Зрушэнне раўнавагі ў сістэмах пры змяненні тэмпературы, ціску і канцэнтрацый рэагуючых рэчываў.

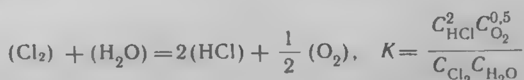
6.1. КАНСТАНТА ХІМІЧНАЙ РАЎНАВАГІ

Вучэнне аб хімічнай раўнавазе, некаторыя палажэнні якога былі выкладзены ў папярэдняй главе, з'яўляецца састаўной часткай тэрмадынамікі. У наш час разам з тэрмадынамікай раўнаважных сістэм паспяхова развіваецца тэрмадынаміка неабарачальных працэсаў, якая набывае вялікае значэнне ў самых розных галінах навукі і тэхнікі, у прыватнасці, пры вывучэнні біялагічных працэсаў. Хімічная тэрмадынаміка — адзін з раздзелаў тэрмадынамікі раўнаважных сістэм — ускрывае асноўныя законы энергетыкі хімічнай раўнавагі.

Тэрмадынамічны аналіз хімічных і фазавых ператварэнняў дазваляе, не звяртаючыся да эксперыменту, з усёй сукупнасці магчымых рэакцый зрабіць выбар рэальна ажыццявімых працэсаў і колькасна вызначыць іх напрамак і глыбіню. Сувязь паміж тэрмадынамічнымі характарыстыкамі і раўнаважнымі канцэнтрацыямі рэагуючых рэчываў ажыццяўляецца з дапамогай канстанты хімічнай раўнавагі (глядзі гл. 5).

Для разумення сэнсу канстанты хімічнай ці фазавай раўнавагі і правільнага выкарыстання гэтай характарыстыкі неабходна ўвесці некаторыя дадатковыя паняцці. *Сукупнасць усіх рэчываў, што прымаюць удзел у хімічнай раўнавазе, прынята называць сістэмай.* Сістэму называюць *раўнаважнай*, калі ў ёй пры адных і тых жа тэмпературы і ціску за працяглы тэрмін не адбываюцца бачныя хімічныя або фазавыя ператварэнні і калі гэты стан раўнавагі дасягаецца ў выніку як прамой, так і зваротнай рэакцыі.

Калі ўся сукупнасць уласцівасцей строга аднолькавая ва ўсіх частках сістэмы, яе лічаць *гамагеннай.* Напрыклад, раўнавага



$$(Cl_2) + (H_2O) = 2(HCl) + \frac{1}{2}(O_2), \quad K = \frac{C^2_{HCl}C^{0,5}_{O_2}}{C_{Cl_2}C_{H_2O}}$$

устанаўліваецца ў гамагеннай газавай сістэме. Дакладна таксама для воцатнай кіслаты $\{CH_3COOH\}$, растворанай

у вадзе, характэрна раўнавага электралітычнай дысацыяцыі

$$\{CH_3COOH\} + aq = \{CH_3COO^-\}_{aq} + \{H^+\}_{aq}, K = \frac{C_{H^+} C_{CH_3COO^-}}{C_{CH_3COOH}}. \quad (6.1)$$

Гэты раствор уяўляе адзіную раўнаважную, гамагенную сістэму малекулярных і іонных форм.

Сістэму, якая складаецца з дзвюх і больш фаз, называюць *гетэрагеннай.* Напрыклад, тэрмічнае раскладанне крышталічнага карбанату кальцыю

$$[CaCO_3] = [CaO] + (CO_2), \quad K_p = p_{CO_2} \quad (6.2)$$

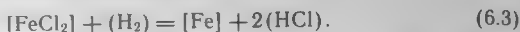
прыводзіць да ўтварэння новых рэчываў, якія ў сістэме строга адасобленыя і ўтвараюць самастойныя фазы з характэрнымі для іх наборамі ўласцівасцей, гэта адна газападобная фаза CO_2 і дзве цвёрдыя — $CaCO_3$ і CaO.

Фазы, якія ўваходзяць у састаў любой сістэмы, могуць быць пастаяннай і пераменнай канцэнтрацыі. Фазы *пастаяннай канцэнтрацыі* — індывідуальныя хімічныя злучэнні ў цвёрдым ці вадкім стане, для якіх характэрна пастаянства адносных канцэнтрацый састаўных частак дадзенай фазы (пры пастаяннай тэмпературы). З гэтых пазіцый індывідуальнае рэчыва ў газападобным стане CO_2 пры раўнавазе (6.2) не з'яўляецца фазай пастаяннай канцэнтрацыі, паколькі не мае ўласнага аб'ёму, і таму яго агульная канцэнтрацыя ў аб'ёме газу можа змяняцца ў шырокіх межах. У злучэннях CaO і $CaCO_3$ адносныя масы звязаных кіслароду, вугляроду і кальцыю застаюцца практычна нязменнымі — фазы пастаяннай канцэнтрацыі.

Фаза *пераменнай канцэнтрацыі* — цвёрды, вадкі ці газападобны раствор, канцэнтрацыі састаўных частак якога пераменныя ў выніку рэакцый, што працякаюць у растворы, або за кошт унясення іх звонку пры ўмове нязменнай гамагеннасці. Так, у гамагеннай сістэме (6.1) у залежнасці ад тэмпературы будуць змяняцца суадносіны паміж канцэнтрацыямі іонаў H^+, CH_3COO^- і малекул CH_3COOH. Пры пастаяннай тэмпературы можна адвольна змяніць канцэнтрацыю іонаў $\{H^+\}_{aq}$ і іонаў $\{CH_3COO^-\}_{aq}$, дабаўляючы ў раствор моцную кіслату або добра растваральную соль $[CH_3COONa]$. Аднак такая адвольнасць абмежавана, яна рэгламентуецца законам дзеючых мас. Як ужо адзначалася, адно з палажэнняў вучэння аб хімічнай раўнавазе сцвярджае, што канстанта раўнавагі

не залежыць ад канцэнтрацый. Таму ў выразе для канстанты (6.1) адвольнаму змяненню канцэнтрацый адной ці дзвюх раўнаважных форм адпавядае абавязковае змяненне канцэнтрацый астатніх форм за кошт дадатковага праходжання рэакцыі.

Другім прыкладам гетэрагеннай раўнавагі можа служыць аднаўленне цвёрдага хлорыстага жалеза вадародам пры тэмпературах 300—600 °C:



$$[FeCl_2] + (H_2) = [Fe] + 2(HCl). \qquad (6.3)$$

Металічнае жалеза і дыхларыд жалеза не ўтвараюць цвёрдых раствораў, таму яны індывідуальныя. З'яўляючыся пастаяннымі велічынямі, канцэнтрацыі гэтых злучэнняў не ўлічваюцца ў велічыні канстанты раўнавагі. Такім чынам, для працэсу (6.3)

$$K = \frac{C^2_{HCl}}{C_{H_2}}.$$

Лікавае значэнне канстанты раўнавагі залежыць ад спосабу выражэння канцэнтрацыі рэчываў:

1. Малярную канцэнтрацыю вызначаюць лікам моляў раствoранага рэчыва ў адзінцы аб'ёму раствору, у гэтым выпадку канстанту раўнавагі выражаюць праз малярныя канцэнтрацыі і абазначаюць K_C.

2. Малярную долю вызначаюць лікам моляў n_i раствoранага рэчыва, аднесеным да агульнага ліку моляў фазы пераменнага саставу:

$$N_i = \frac{n_i}{\sum n} = \frac{C_i}{\sum C} = \frac{C_i}{C_{аг}}, \qquad (6.4)$$

а для ідэальнага газавага раствору

$$N_i = \frac{p_i}{\sum p} = \frac{p_i}{p_{аг}}. \qquad (6.5)$$

Канстанту раўнавагі выражаюць праз малярныя долі (6.5), абазначыўшы K_N.

3. Састаў ідэальнага газавага раствору часцей характарызуюць парцыяльным ціскам кампанентаў p_i, сума якіх у газавай фазе роўна агульнаму ціску (закон Дальтона):

$$p_{аг} = \sum p_i.$$

Канстанту раўнавагі, выражаную праз парцыяльны ціск рэагуючых рэчываў, абазначаюць K_p. Так, раўнавагу (6.3) дакладней характарызаваць канстантай

$$K_p = \frac{p^2_{HCl}}{p_{H_2}},$$

а раўнавагу (6.2) — $K_p = p_{CO_2}$.

Паміж канстантамі K_C, K_p і K_N можна ўстанавіць колькасныя суадносіны. Для гэтага разгледзім раўнавагу ў гамагеннай газавай сістэме

$$xA + yB = mD + nE,$$

дзе x, y, m, n — стэхіяметрычныя каэфіцыенты; A, B, D, E — хімічныя злучэнні.

Згодна з законам дзеючых мас,

$$K_c = \frac{C^m_D C^n_E}{C^x_A C^y_B}. \tag{6.6}$$

Калі сістэма ўяўляе сабой ідэальны газавы раствор і на яе распаўсюджваецца закон Мендзялеева — Клапейрона, то парцыяльны ціск кампанентаў і канцэнтрацыі звязаны суадносінамі

$$p = CRT. \tag{6.7}$$

Падставіўшы ў выраз (6.6) значэнні C з ураўнення (6.7), атрымаем

$$K_C = \left(\frac{p_D}{RT}\right)^m \left(\frac{p_E}{RT}\right)^n \Big/ \left(\frac{p_A}{RT}\right)^x \left(\frac{p_B}{RT}\right)^y,$$

а пры вынясенні агульнага множніка

$$K_C = \frac{p^m_D p^n_E}{p^x_A p^y_B} (RT)^{(x+y-m-n)}$$

або

$$K_C = K_p (RT)^{(x+y-m-n)}. \tag{6.8}$$

Да сістэм, прадстаўленых вадкімі ці цвёрдымі растворамі, ураўненне газавага стану (6.7) не прымяняецца, паказчык ступені ва ўраўненні (6.8) губляе сэнс, калі робіцца роўным нулю. Такім чынам, для раўнавагі ў кандэнсаваных сістэмах $K_p = K_C$.

Суадносіны паміж K_C і K_N вызначаюць сумесным рашэннем ураўненняў (6.6) і (6.4), якое прыводзіць да выразу

$$K_C = \frac{(C_{\text{аг}}N_D)^m (C_{\text{аг}}N_E)^n}{(C_{\text{аг}}N_A)^x (C_{\text{аг}}N_B)^y},$$

адсюль

$$K_C = K_N C_{\text{аг}}^{\Delta\nu}, \text{ дзе } \Delta\nu = m + n - x - y.$$

Рэшым некалькі канкрэтных задач.

Задача 1. Карыстаючыся таблічнымі значэннямі для энтрапіі і $\Delta H^0_{f,298}$ утварэння злучэнняў з простых рэчываў, вызначыць тэмпературу, пры якой ціск тэрмічнага раскладання кальцыту роўны атмасфернаму (1013 гПа).

Запішам ураўненне рэакцыі і выраз для канстанты раўнавагі:

$$[CaCO_3] = [CaO] + (CO_2), \quad K_p = p_{CO_2}, \quad \Delta\nu = 1.$$

Цяплоты ўтварэння і энтрапіі ўсіх індывідуальных злучэнняў гэтай сістэмы, знойдзеныя ў табліцах, маюць наступныя значэнні:

	$CaCO_3$	CaO	CO_2
$\Delta H^0_{f,298}$, кДж...	$-1206{,}7$	$-635{,}5$	$-393{,}3$
S^0_{298}, э. а......	92,9	39,7	219,8

Выходзячы з гэтых значэнняў, вылічым ΔH^0_{298} і ΔS^0_{298} раскладання кальцыту:

$$\Delta H^0_{298} = -393{,}3 - 635{,}5 - (-1206{,}7) = 177{,}9 \text{ кДж},$$

$$\Delta S^0_{298} = 219{,}8 + 39{,}7 - 92{,}9 = 166{,}6 \text{ э. а.}$$

Падставіўшы лікавыя значэнні ΔH^0_{298}, ΔS^0_{298} і ціск, роўны $1{,}013 \cdot 10^5$ Па, ва ўраўненне

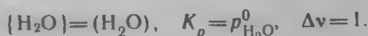
$$\Delta G^0_T = 95{,}8T - RT \ln p_{CO_2} = \Delta H^0_{298} - T\Delta S^0_{298} = 0,$$

атрымаем тэмпературу раскладання кальцыту:

$$T = \frac{\Delta H^0_{298}}{\Delta S^0_{298}} = \frac{177900}{166{,}6} = \frac{42500}{34{,}8} = 1108 \text{ К (ці } 835\,^\circ\text{C)}.$$

Эксперыментальнае вызначэнне тэмпературы дае велічыню 989 °C, г. зн. на 63 °C вышэй. Прычына гэтай памылкі крыецца ў тым, што пры рашэнні задачы не ўлічана тэмпературная залежнасць ΔH^0_{298} і ΔS^0_{298}, якая хоць і невялікая, але ўсё ж такі перайначвае атрыманыя вынікі.

Задача 2. Вылічыць значэнні ΔH^0_{298} і ΔS^0_{298} працэсу выпарэння вады пры тэмпературы 20 °C і ціску насычанай пары вады $2{,}1 \cdot 10^3$ Па



$$\{H_2O\} = (H_2O), \quad K_p = p^0_{H_2O}, \quad \Delta\nu = 1.$$

Вядома, што ў нармальным пункце кіпення (пры 373 К) ціск насычанай пары вады роўны $1{,}013\cdot10^5$ Па, гэта азначае, што, як і ў задачы 1,

$$\Delta H^0_{298}-T\Delta S^0_{298}=0. \qquad (6.9)$$

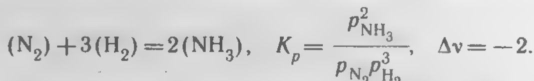
Работа, неабходная для ажыццяўлення працэсу выпарэння пры зададзенай умове, будзе роўная

$$\Delta G^0_{293}=95{,}8\cdot293=-19{,}14\cdot293\lg 2{,}1\cdot 10^3=9{,}45 \text{ кДж}. \qquad (6.10)$$

Рашыўшы сумесна сістэму ўраўненняў (6.9) і (6.10) для працэсу выпарэння вады пры тэмпературы 20 °С, знаходзім $\Delta H^0_{298}=43{,}9$ кДж, $\Delta S^0_{298}=118$ э. а.

Задача 3. Вызначыць, пры якім агульным ціску выхад аміяку пры яго сінтэзе з азоту і вадароду складзе малярных 90 %, калі лічыць газ ідэальным пры любым ціску. Тэмпература рэакцыйнай сумесі 400 °С. Суадносіны парцыяльнага ціску вадароду і азоту ў зыходнай сумесі роўныя 3.

Напішам ураўненне рэакцыі сінтэзу аміяку і выраз яго канстанты раўнавагі:



$$(N_2)+3(H_2)=2(NH_3), \quad K_p=\frac{p^2_{NH_3}}{p_{N_2}p^3_{H_2}}, \quad \Delta\nu=-2.$$

Выкарыстаўшы тэрмадынамічныя характарыстыкі ўсіх удзельнікаў працэсу

	(NH_3)	(H_2)	(N_2)
ΔH^0_{298}, кДж...	−46,0	0	0
ΔS^0_{298}, э. а. ...	192,2	134,8	191,5,

атрымаем

$$\Delta H^0_{298}=2-46{,}0=-92{,}0 \text{ кДж},$$

$$\Delta S^0_{298}=2\cdot192{,}2-3\cdot134{,}8+191{,}5=-211{,}5 \text{ э. а.}$$

Падставіўшы значэнні ΔH^0_{298}, ΔS^0_{298} і тэмператур (673 К па ўмове) ва ўраўненне Гібса, будзем мець

$$\Delta G^0_{673}=-95{,}8\cdot673\cdot2-19{,}14\cdot673\lg K_p=-92000+$$
$$+673\cdot211{,}5=50{,}1 \text{ кДж}.$$

Значэнне K_p знаходзім пры рашэнні ўраўнення

$$K_p=10^{-\frac{178\,840}{19{,}14\cdot673}}=\frac{p^2_{NH_3}}{p^3_{H_2}p_{N_2}}=8{,}6\cdot10^{-14} \text{ Па}^{-2}. \qquad (6.11)$$

Выхад аміяку па ўмове складае 90 %, такім чынам,

$$p_{NH_3}+p_{N_2}+p_{H_2}\cdot0{,}9=p_{NH_3}, \quad \frac{1}{9}p_{NH_3}=p_{N_2}+p_{H_2}. \qquad (6.12)$$

Па ўмове задачы ў зыходнай сумесі адносіны брута-парцыяльнага ціску вадароду $\overline{p}_{H_2}$ і азоту $\overline{p}_{N_2}$ роўны

$$\frac{\bar{p}_{H_2}}{\bar{p}_{N_2}}=3=\frac{p_{H_2}+\frac{3}{2}p_{NH_3}}{p_{N_2}+\frac{1}{2}p_{NH_3}}. \qquad (6.13)$$

З утварэннем аміяку раўнаважныя значэнні ціску вадароду і азоту будуць меншыя, чым зыходныя:

$$p_{H_2}=\bar{p}_{H_2}-\frac{3}{2}p_{NH_3},$$

$$p_{N_2}=\bar{p}_{N_2}-\frac{1}{2}p_{NH_3}.$$

Пры рашэнні сістэмы ўраўненняў (6.11), (6.12) і (6.13) знаходзім парцыяльны ціск $p_{N_2}=329{,}2$ гПа, $p_{H_2}=987{,}7$ гПа, $p_{NH_3}=13169$ гПа і шукаемы агульны ціск газу $p_{аг}=14468$ гПа.

6.2. ЗРУШЭННЕ РАЎНАВАГІ Ў СІСТЭМАХ

Раней было сфармулявана правіла зрушэння раўнавагі Ле Шатэлье, яно справядліва для ўсіх раўнаважных сістэм. З асноўнага ўраўнення тэрмадынамікі

$$-RT\ln K_C=\Delta H^0-T\Delta S^0$$

пры выкарыстанні матэматычных метадаў выводзіцца выраз для канстанты раўнавагі як функцыі тэмпературы:

$$K_C=10^{-\frac{\Delta H^0}{19{,}14\,T}}\cdot 10^{\frac{\Delta S^0}{19{,}14}}, \qquad (6.14)$$

дзе другі сумножнік — бестэмпературны каэфіцыент. Знак (+ або —) велічыні ΔH^0 у першым сумножніку вызначае характар змянення канстанты раўнавагі. Калі знак дадатны (эндатэрмічны працэс), то з ростам тэмпературы канстанта раўнавагі павялічваецца, і раўнавага зрушваецца ў бок прадуктаў рэакцыі. Насупраць, калі знак адмоўны (экзатэрмічны працэс), то канстанта раўнавагі памяншаецца, г. зн. раўнавага зрушваецца ў напрамку зыходных рэчываў. Множнік $10^{\frac{\Delta S^0}{19{,}14}}$ выконвае ролю каэфіцыента, які вызначае велічыню, але не напрамак зрушэння.

Ступень і напрамак тэмпературнага зрушэння раўнавагі, як гэта відаць з ураўнення (6.14), залежыць толькі ад знака і велічыні ΔH^0. Сапраўды, калі $\Delta H^0=0$, то канстанта раўнавагі не залежыць ад тэмпературы. Чым больш ΔH^0 адрозніваецца ад нуля, тым у большай ступені велі-

чыня канстанты залежыць ад тэмпературы і тым больш значна раўнавага зрушваецца пры адным і тым жа змяненні тэмпературы.

У якасці прыкладу разгледзім працэс раскладання карбанату кадмію. Гэты працэс эндатэрмічны і суправаджаецца ростам энтрапіі (рэакцыя ідзе з павелічэннем ліку газавых моляў):

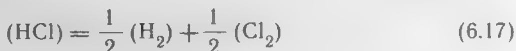
$$[CdCO_3] = [CdO] + (CO_2)$$
$$\Delta G^0_T = 95\,000 - T\,168{,}2 \text{ Дж}, \ \Delta\nu = 1. \qquad (6.15)$$

Выкарыстаўшы асноўнае ўраўненне тэрмадынамікі (5.12), знаходзім K_p:

$$\Delta G^0_T = 95{,}8\,T - RT \ln K_p, \ K_p = 10^{13{,}78} \cdot 10^{-\frac{4970}{T}}. \qquad (6.16)$$

Падставіўшы лікавыя значэнні тэмпературы ва ўраўненне (6.16), атрымаем значэнні канстанты раўнавагі (у Па): $T = 515$ К — $K_p = 0{,}135 \times \times 10^5$; $T = 615$ К — $K_p = 4{,}90 \cdot 10^5$. З ростам тэмпературы раўнавага (6.15) зрушваецца ўправа.

Для параўнання разгледзім працэс, які характарызуецца блізкім [да працэсу (6.15)] значэннем цеплавога эфекту, але ў ім велічыня ΔS^0 рэзка адрозніваецца:



$$(HCl) = \frac{1}{2}(H_2) + \frac{1}{2}(Cl_2) \qquad (6.17)$$

$$\Delta G^0 = 91\,600 + T\,10 \text{ э. а.}, \quad \Delta\nu = 0.$$

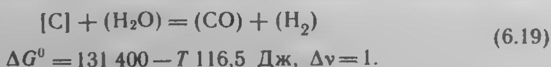
Выкарыстаўшы атрыманыя даныя, напішам асноўнае ўраўненне тэрмадынамікі і вызначым велічыню канстанты раўнавагі:

$$K_p = 0{,}3 \cdot 10^{\frac{-4790}{T}}. \qquad (6.18)$$

У працэсе (6.17) значэнне ΔS^0 невялікае (пакольки рэакцыя ідзе без змянення ліку газавых малекул), таму і пастаянны каэфіцыент ва ўраўненні (6.18) вельмі малы. У выніку гэтага пры падстаноўцы лікавых значэнняў тэмпературы ў выраз (6.18) атрымліваюць значэнні канстант раўнавагі (6.17): пры 515 К — $K_p = 1{,}5 \cdot 10^{-10}$, пры 615 К — $K_p = 48 \cdot 10^{-10}$ на пятнаццаць парадкаў меншая, чым у папярэднім прыкладзе.

Прааналізуем, як зрушваецца раўнавага пры змяненні ціску і канцэнтрацый. Вышэй адзначалася, што ў межах не вельмі вялікіх ціску і канцэнтрацый канстанта раўнавагі не залежыць ад іх змянення. Але значэнні раўнаважнага ціску газападобных злучэнняў, што ўваходзяць у выраз канстанты раўнавагі, могуць істотна змяняцца, г. зн. раўнавага можа зрушвацца ў той ці іншы бок.

У якасці прыкладу разгледзім рэакцыю атрымання вадзянога газу:



$$[C] + (H_2O) = (CO) + (H_2)$$
$$\Delta G^0 = 131\,400 - T\,116{,}5 \text{ Дж}, \ \Delta\nu = 1. \qquad (6.19)$$

Запішам для гэтага працэсу ўраўненне $95{,}8\,T - RT\ln K_p = \Delta G^0_T$ і канстанту раўнавагі

$$K_p = \frac{p_{CO}p_{H_2}}{p_{H_2O}}. \qquad (6.20)$$

Агульны ціск у сістэме ідэальных газаў, згодна з законам Дальтона, выражаецца сумай парцыяльных ціскаў:

$$p_{аг} = p_{CO} + p_{H_2} + p_{H_2O}. \qquad (6.21)$$

Са стэхіяметрыі працэсу (6.19) вынікае, што

$$p_{CO} = p_{H_2}. \qquad (6.22)$$

Пры рашэнні сістэмы ўраўненняў (6.20) — (6.22) вызначым парцыяльны ціск усіх кампанентаў сістэмы і вылічым ступені ўзаемадзеяння:

$$\alpha = \frac{p_{CO} + p_{H_2}}{p_{аг}}.$$

Пасля падстаноўкі вылічаных значэнняў парцыяльнага ціску атрымаецца выраз

$$\alpha = \frac{2K_p}{p_{аг}}\left[\sqrt{1 + \frac{p_{аг}}{K_p}} - 1\right]. \qquad (6.23)$$

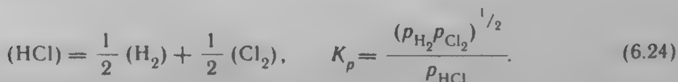
Як відаць з ураўнення (6.23), ступень працякання рэакцыі α павінна залежаць ад $p_{аг}$. Так, для раўнавагі (6.19) пры 1127 К і $K_p = 1$ існуе наступная ўзаемасувязь:

$p_{аг}$, Па	$1{,}013\cdot10^7$	$1{,}013\cdot10^6$	$1{,}013\cdot10^5$	$1{,}013\cdot10^3$
α	$1{,}3\cdot10^{-3}$	$4{,}0\cdot10^{-3}$	$1{,}3\cdot10^{-2}$	$1{,}3\cdot10^{-1}$.

З прыкладу вынікае, што з ростам агульнага ціску змяншаецца ступень (ці глыбіня) працякання рэакцыі і раўнавага зрушваецца ў напрамку зыходных рэчываў.

Асаблівасцю рэакцыі (6.19) з'яўляецца тое, што яна ідзе злева направа з павелічэннем ліку газападобных малекул. Менавіта таму ўзрастанне агульнага ціску ў сістэме прыводзіць да зрушэння раўнавагі ў напрамку змяншэння ліку газавых часціц.

Калі рэакцыя ідзе без змянення ліку газавых малекул, то ступень яе працякання не залежыць ад агульнага ціску, напрыклад:



$$(HCl) = \frac{1}{2}(H_2) + \frac{1}{2}(Cl_2), \qquad K_p = \frac{(p_{H_2}p_{Cl_2})^{1/2}}{p_{HCl}}. \qquad (6.24)$$

Тут, як і ў рэакцыі (6.19),

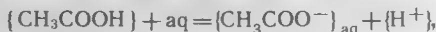
$$p_{\text{аг}} = p_{HCl} + p_{H_2} + p_{Cl_2}, \qquad \alpha = \frac{p_{H_2} + p_{Cl_2}}{p_{\text{аг}}}. \tag{6.25}$$

Пры сумесным рашэнні ўраўненняў (6.24) і (6.25) знаходзім

$$\alpha = \frac{2K_p}{2K_p + 1},$$

г. зн. у выразе для ступені працякання рэакцыі (6.24) адсутнічае характарыстыка агульнага ціску.

Калі рэакцыя ідзе не ў газавай фазе, а ў растворы, то замест характарыстыкі зыходнага ціску ў сістэме належыць выкарыстаць зыходную канцэнтрацыю рэчыва C_0. Напрыклад, раўнавага электралітычнай дысацыяцыі воцатнай кіслаты ў водным растворы



$$\{CH_3COOH\} + aq = \{CH_3COO^-\}_{aq} + \{H^+\},$$

$$C_{CH_3COOH} = C_0(1-\alpha), \quad C_{CH_3COO^-} = C_{0\alpha}, \quad C_{H^+} = C_{0\alpha}. \tag{6.26}$$

для канстанты раўнавагі характарызуецца наступным выразам:

$$K_C = \frac{C_0^2 \cdot \alpha^2}{C_0 \cdot (1-\alpha)} = \frac{C_0 \alpha^2}{1-\alpha}.$$

Паколькі воцатная кіслата з'яўляецца слабым электралітам і працэс (6.26) ідзе неглыбока, можна прыблізна лічыць, што $(1-\alpha) \to 1$. У гэтым выпадку $K_C = C_0 \alpha^2$, адкуль $\alpha = \sqrt{\frac{K_C}{C_0}}$, г. зн. працэс, які ідзе з узрастаннем ліку часціц у растворы, з павелічэннем агульнай канцэнтрацыі растворанага рэчыва будзе зрушвацца ў бок утварэння зыходнага рэчыва.

6.3. НЕАБАРАЧАЛЬНЫЯ ПРАЦЭСЫ

Разнавіднасцю хімічных рэакцый з'яўляюцца неабарачальныя працэсы, якія пры правядзенні ў прамым напрамку не могуць быць зрушаны ў зваротным напрамку толькі за кошт змянення тэмпературы і ціску. У якасці прыкладу разгледзім шырока вядомую неабарачальную рэакцыю гарэння вугалю ў сумесі з берталетавай соллю:

$$\frac{2}{3}[KClO_3]+[C]=\frac{2}{3}[KCl]+(CO_2).$$

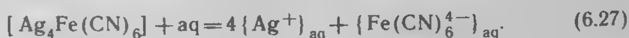
Для гэтага працэсу, згодна з данымі табліц, $\Delta H^0 = -422{,}6$ кДж, $\Delta S^0 = 167{,}8$ э. а. Ураўненне энергіі Гібса $\Delta G^0_T = -422\,600 - T\,167{,}8$, у якім аднолькавыя знакі складаемых паказваюць, што пры ўсіх тэмпературах разглядаемы працэс застаецца экзаэргічным і канстанта яго раўнавагі $K_p = p_{CO_2}$ нават пры 0 °С роўна вельмі вялікай, нерэальнай велічыні $K_p = 10^{90}$. З прыведзенага прыкладу вынікае, што неабарачальныя працэсы апісваюць характарыстыкамі ΔH^0 і ΔS^0 рознага знака, г. зн. неабарачальнымі будуць усе экзатэрмічныя рэакцыі, якія ідуць з павелічэннем энтрапіі. Прыкладамі неабарачальных рэакцый могуць служыць гарэнне порахаў, выбух брызантных рэчываў і дэтанатараў, раскладанне перакісных злучэнняў і г. д.

З неабарачальнымі рэакцыямі не трэба змешваць працэсы* абарачальныя, але пры дадзеных умовах практычна да канца зрушаныя ў адзін з бакоў. Напрыклад, пры хатняй тэмпературы немагчыма заўважыць нават сляды атамарнага кіслароду, які ўтвараецца за кошт рэакцыі

$$(O_2)=2(O), \quad \Delta G^0_T = 493\,700 - T116{,}7 \text{ Дж.}$$

Аднак пры тэмпературах парадку 3000 К і вышэй дадзеная раўнавага зрушваецца ў напрамку ўтварэння атамарнага кіслароду, і гэты працэс абарачальны ($K_p = 1$ пры 4230 К).

Адной з найважнейшых асаблівасцей хімічнай раўнавагі ў складаных сістэмах, дзе адначасова ўстанаўліваецца не адна, а некалькі раўнаваг, з'яўляецца ўзаемная залежнасць даных раўнаваг, іх *адытыўнасць* (простае складанне). Напрыклад, малараставаральная соль $Ag_4Fe(CN)_6$ у нязначнай ступені раствараецца ў вадзе, у выніку чаго адбываецца дысацыяцыя солі на іоны:



$$[Ag_4Fe(CN)_6]+aq=4\{Ag^+\}_{aq}+\{Fe(CN)_6^{4-}\}_{aq}. \qquad (6.27)$$

Канстанта раўнавагі (6.27) пры 25 °С роўна

$$K'_C = C^4_{Ag^+} C_{Fe(CN)_6^{4-}} = 1{,}5\cdot 10^{-41}, \qquad (6.28)$$

а энергія Гібса, вылічаная з выкарыстаннем гэтага значэння,—

* Працэсы могуць быць экза- ці эндатэрмічнымі, калі яны характарызуюцца адмоўнымі або дадатнымі знакамі ΔG^0_T адпаведна.

$$\Delta G_1^0 = -19{,}14 \cdot 298 \lg 1{,}5 \cdot 10^{-41} = 233 \text{ кДж}.$$

Але комплексны аніён $Fe(CN)_6^{4-}$ пры 25 °C падвяргаецца далейшай электралітычнай дысацыяцыі:

$$\{Fe(CN)_6^{4-}\}_{aq} = \{Fe^{2+}\}_{aq} + 6\{CN^-\}_{aq}. \quad (6.29)$$

Канстанта раўнавагі (6.29)

$$K_C'' = \frac{C_{Fe^{2+}} C_{CN^-}^6}{C_{Fe(CN)_6^{4-}}} = 5 \cdot 10^{-37}, \quad (6.30)$$

а энергія Гібса $\Delta G_2^0 = -19{,}14 \cdot 298 \lg 5 \cdot 10^{-37} = 207{,}1$ кДж.

Раўнавагі (6.28) — (6.30) звязаны паміж сабой агульнай для іх канцэнтрацыяй $Fe(CN)_6^{4-}$ у растворы і ў той жа час з'яўляюцца незалежнымі з пункту погляду велічынь канстант раўнавагі і значэнняў усіх тэрмадынамічных характарыстык. Як незалежныя раўнавагі адзінай сістэмы іх можна падсумоўваць:

$$[Ag_4Fe(CN)_6] + aq = 4\{Ag^+\}_{aq} + \{Fe^{2+}\}_{aq} + 6\{CN^-\}_{aq}. \quad (6.31)$$

Канстанта раўнавагі (6.31) роўна здабытку канстант раўнаваг (6.28) і (6.30):

$$K''' = K'K'' = C_{Ag^+}^4 C_{Fe^{2+}} C_{CN^-}^6,$$

а энергія Гібса ΔG_3^0 — суме энергій Гібса: $\Delta G_3^0 = \Delta G_1^0 + \Delta G_2^0 = 440{,}2$ кДж.

Калі ступені разбурэння каардынацыйнай сферы комплекснага злучэння ў растворы характарызуюцца блізкімі значэннямі энергіі (а значыць, і блізкімі значэннямі канстант ступеней дысацыяцыі), то разбурэнне сферы ідзе да канца, як гэта паказана на прыкладзе іона $Fe(CN)_6^{4-}$. Аднак большасць комплексных злучэнняў характарызуецца істотным узрастаннем энергіі адрыву кожнага наступнага ліганда. Напрыклад, для іона $\{AlF_6^{3-}\}_{aq}$:

$AlF_6^{3-} = AlF_5^{2-} + F^-$	$K_1 = 0{,}335$
$AlF_5^{2-} = AlF_4^{1-} + F^-$	$K_2 = 2{,}39 \cdot 10^{-2}$
$AlF_4^{1-} = AlF_3 + F^-$	$K_3 = 1{,}80 \cdot 10^{-3}$
$AlF_3 = AlF_2^{1+} + F^-$	$K_4 = 1{,}41 \cdot 10^{-4}$

$$AlF_2^{1+} = AlF^{2+} + F^- \qquad K_5 = 0{,}96 \cdot 10^{-5}$$

$$AlF^{2+} = Al^{3+} + F^- \qquad K_6 = 0{,}74 \cdot 10^{-6}$$

Відавочна, што калі вядома агульная канцэнтрацыя іонаў AlF_6^{3-}, роўная C_0, то можна скласці сем неабходных ураўненняў для рашэння задачы аб раўнавазе ў складзе раствору:

$$C_0 = \sum C_2, \qquad K = \frac{C_5 C_{F^-}}{C_6}, \qquad K = \frac{C_4 C_{F^-}}{C_5}, \qquad K = \frac{C_3 C_{F^-}}{C_4},$$

$$K = \frac{C_2 C_{F^-}}{C_3}, \qquad K = \frac{C_1 C_{F^-}}{C_2}, \qquad K = \frac{C_{Al^{3+}} C_{F^-}}{C_1}.$$

Вяртаючыся зноў да закону дзеючых мас, варта адзначыць, што выразы для канстант раўнавагі з'яўляюцца строгімі толькі ў дачыненні да разбаўленых раствораў і разрэджанага газавага асяроддзя, якое можа разглядацца ў якасці ідэальнага раствору.

Крытэрыямі ідэальнасці, як вядома, служаць наступныя ўмовы ўтварэння раствораў з кампанентаў:

$$\Delta H^0 = 0, \quad \Delta V = 0, \quad \Delta S = \Delta S_A. \qquad (6.32)$$

У рэальных растворах, якія не падпарадкоўваюцца ўмовам (6.32), малекулы і іоны ўзаемадзейнічаюць са сваім бліжэйшым акружэннем, ствараючы эфект звязанасці часціц, г. зн. змяншэння фактычнага ліку часціц, утвараючых раствор. У выніку *эфектыўная канцэнтрацыя*, або *актыўнасць*, атрымліваецца меншай за эксперыментальную. І чым вышэй ціск газу або канцэнтрацыя раствoранага рэчыва, тым больш актыўнасць адрозніваецца ад эксперыментальна ўстаноўленай канцэнтрацыі. У газавых асяроддзях эфектыўны ціск па прапанове Дж. Льюіса прынята абазначаць f і называць *лятучасцю* ці *фугітыўнасцю*. Суадносіны паміж лятучасцю f і адпаведным ёй ціскам p называюць *каэфіцыентам лятучасці* γ:

$$\gamma = \frac{f}{p}. \qquad (6.33)$$

Пры змяншэнні ціску γ імкнецца да адзінкі. Такім чынам, актыўнасць і фугітыўнасць уяўляюць сабой эфектыўныя канцэнтрацыю і ціск, якімі павінны былі б валодаць рэальныя раствор або газ, калі б знаходзіліся ў ідэальным стане.

У выпадку непадпарадкавання газу ўмове (6.32) канстанта раўнавагі (6.6) павінна прыняць выгляд

$$\nu_1 A + \nu_2 B = \nu_3 Y + \nu_4 Z; \quad K_f = \frac{f_Y^{\nu_3} f_Z^{\nu_4}}{f_A^{\nu_1} f_B^{\nu_2}}, \tag{6.34}$$

з улікам (6.33)

$$K_f = \frac{\gamma_Y^{\nu_3} \gamma_Z^{\nu_4}}{\gamma_A^{\nu_1} \gamma_B^{\nu_2}} K_p. \tag{6.35}$$

У якасці характарыстыкі канцэнтрацыі раствораў, якія не падпарадкоўваюцца ўмовам ідэальнасці (6.32), у вучэнне аб хімічнай раўнавазе ўведзена паняцце аб актыўнасці.

Актыўнасць a_i кампанентаў раствору вызначаецца наступным чынам:

$$a_i = \frac{p_i}{p_i^\circ} \text{ ці } a_i = \frac{f_i}{f_i^\circ}, \tag{6.36}$$

дзе p_i і f_i — парцыяльныя ціск і лятучасць i-га кампанента ў растворы; p_i° і f_i° — ціск і лятучасць чыстага растваральніка.

У (6.34) — (6.36) велічыня a_i мае размернасць малярнай долі, таму

$$\nu_i = \frac{a_i}{N_i} \text{ або } a_i = \nu_i N_i, \tag{6.37}$$

дзе N_i — малярная доля i-га кампанента ў растворы.

Аналагічныя суадносіны маюць месца і тады, калі канцэнтрацыя выражаецца, напрыклад, лікам моляў, якія знаходзяцца ў 1 л раствору:

$$a_i = \gamma_i C_i \tag{6.38}$$

Тут C_i — малярная канцэнтрацыя.

З улікам суадносін (6.37) і (6.38) канстанты раўнавагі (6.36) і (6.34) прымуць выгляд

$$K_a = \frac{a_Y^{\nu_3} a_Z^{\nu_4}}{a_A^{\nu_1} a_B^{\nu_2}} = K_N \frac{\gamma_Y^{\nu_3} \gamma_Z^{\nu_4}}{\gamma_A^{\nu_1} \gamma_B^{\nu_2}} \tag{6.39}$$

і

$$K_a = \frac{\gamma_Y^{\nu_3} \gamma_Z^{\nu_4}}{\gamma_A^{\nu_1} \gamma_B^{\nu_2}} K_c. \tag{6.40}$$

Варта адзначыць, што ў выпадку газавых рэакцый ушчыльную да велічыні ціску 101,325 кПа без асаблівых страт для дакладнасці тэрмадынамічных разлікаў можна выкарыстаць эксперыментальныя значэнні ціску пары, а ў выпадку кандэнсаваных асяроддзяў для моцна разбаўленых раствораў замест актыўнасцей могуць быць выкарыстаны канцэнтрацыі.

У якасці прыкладу разгледзім суадносіны (6.39) і (6.40) паміж аналітычнай, эксперыментальнай і актыўнай канцэнтрацыямі некаторых электралітаў у іх водных растворах (табл. 6.1).

Табл. 6.1. **Каэфіцыенты актыўнасці некаторых электралітаў у растворы**

$NaCl$			KNO_3			$ZnSO_4$		
$C, \frac{моль}{л}$ эксп	γ	a	$C, \frac{моль}{л}$ эксп	γ	a	$C, \frac{моль}{л}$ эксп	γ	a
0,01	0,903	0,009	0,01	0,898	0,009	0,01	0,387	0,004
0,1	0,778	0,078	0,1	0,739	0,074	0,1	0,150	0,015
1,0	0,657	0,657	1,0	0,443	0,443	1,0	0,043	0,043

З табл. 6.1. відаць, што нават пры дастаткова вялікім развядзенні рэальныя канцэнтрацыі істотна меншыя, чым аналітычныя (для $ZnSO_4$ пры $C=0{,}01$ актыўная канцэнтрацыя на 60 % ніжэй, чым аналітычная), а з павелічэннем канцэнтрацыі гэтыя разыходжанні яшчэ больш узрастаюць (для $ZnSO_4$ пры $C=1$ моль/л актыўная канцэнтрацыя памяншаецца на 96 %).

Відавочна, што канстанты раўнавагі, выражаныя праз актыўнасці, а выходзіць, і ΔG_T^0 рэакцый у рэальных растворах будуць істотна адрознівацца ад іх значэнняў пры разліках па даных для эксперыментальных канцэнтрацый.

У якасці прыкладу разлічым значэнне γ_{NaCl} у насычаным растворы дадзенай солі пры 20 °C (293 K). З гэтай мэтай выкарыстаем ураўненне энергіі Гібса

$$-RT\ln K = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

і вызначым растваральнасць NaCl пры 23 °C па раўнавазе

$$[NaCl] + aq = \{Na^+\}_{aq} + \{Cl^-\}_{aq}$$

$$-19{,}14 \cdot 293 \cdot \lg C_{Na^+} C_{Cl^-} = 3780 - 293 \cdot 42{,}94 \text{ Дж/моль.}$$

Адсюль актыўнасць NaCl у насычаным растворы

$$a = 6{,}11 \text{ моль/л} = 357 \text{ г/л}.$$

Каэфіцыент актыўнасці NaCl у растворы для такой канцэнтрацыі ў табліцах адсутнічае, але ёсць велічыні шчыльнасці насычанага раствору NaCl ($\rho = 1{,}22$), а таксама яго растваральнасці (35,9 г/100 г H_2O).

Зрабіўшы разлік з выкарыстаннем таблічных даных, знаходзім канцэнтрацыю насычанага раствору, роўную 323 г/л. Тады

$$\gamma = \frac{a}{c} = \frac{357}{323} \approx 1{,}1.$$

У справачных табліцах (гл.: І. М. Жарскі, Г. І. Новікаў. Фізічныя метады даследавання ў неарганічнай хіміі. М., 1989) для канцэнтрацыі 3 моль/л прыводзіцца значэнне $\gamma = 0{,}814$, а для канцэнтрацыі 0,5 моль/л — $\gamma = 0{,}681$.

Цяпер нам лёгка прасачыць тэндэнцыю да павелічэння γ з ростам канцэнтрацыі раствора, і аптымальнае значэнне з дакладнасцю да першага знака пасля коскі можа лічыцца правільным.

6.4. ТЭНЗІМЕТРЫЧНЫЯ МЕТАДЫ ДАСЛЕДАВАННЯ РАЎНАВАГІ

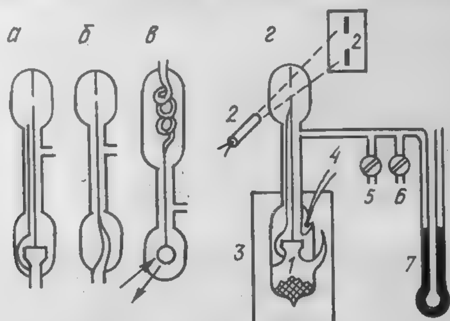
Ціск, шчыльнасць і састаў насычанай і ненасычанай пары з'яўляюцца важнымі фізіка-хімічнымі характарыстыкамі. Яны, з аднаго боку, звязаны з хімізмам парагазавых асяроддзяў, з іх кінетыкай і тэрмадынамікай, а з другога — дазваляюць зразумець хімізм кандэнсаваных асяроддзяў і ў шэрагу выпадкаў колькасна ахарактарызаваць яго.

Вядомы шматлікія эксперыментальныя метады вызначэння такіх характарыстык. Уся гэта разнастайнасць можа быць упарадкавана ў рамках адной з магчымых класіфікацый, згодна з якой метады тэнзіметрыі падзяляюцца на *статычныя, дынамічныя, эфузійныя*. Большасць з іх, акрамя асноўнага вымяраемага параметра, дазваляе ўстанавіць і некаторыя іншыя. Напрыклад, статычнымі метадамі можна вызначыць, як асноўны параметр — агульны ціск насычанай і ненасычанай пары, так і дадатковы — шчыльнасць ненасычанай пары (калі вядомы аб'ём рэакцыйнай камеры і масавая колькасць перайшоўшага ў пару рэчыва). Гэта вельмі важна, таму што колькасць незалежна вымяраемых параметраў абумоўлівае лік незалеж-

ных ураўненняў, у якіх невядомымі з'яўляюцца парцыяльныя ціскі кампанентаў пары. Маючы такія ўраўненні і ведаючы якасны састаў пары, сумесным рашэннем можна знайсці лікавыя значэнні парцыяльных ціскаў.

Галоўная рыса статычных метадаў тэнзіметрыі — наяўнасць замкнутага аб'ёму і вядомай масы вывучаемага рэчыва. Працэсы раскладання нелятучых рэчываў, адным з прадуктаў дысацыяцыі якіх з'яўляецца газ (напрыклад, раскладанне карбанатаў), вывучаюць звычайна з дапамогай статычнага метаду, у якасці датчыка ціску выкарыстоўваюць мембранны або спіральны нуль-манометры. Дэтэктарам розніцы ціскаў тут служыць тонкая мембрана або танкасценная спіраль.

На рыс. 6.4.1 прыведзены відарысы мембраннага, серпападобнага і спіральнага нуль-манометраў, якія вырабляюцца звычайна са шкла ці кварцу. Для работы з імі



Рыс. 6.4.1. Тэнзіметр з кварцавым або шкляным нуль-манометрам: *а* — мембранны нуль-манометр; *б* — серпападобны нуль-манометр (Бурдона); *в* — спіральны нуль-манометр; *г* — тэнзіметрычная ўстаноўка: *1* — нуль-манометр; *2* — аптычнае ўстройства; *3* — тэрмастат; *4* — тэрмапара; *5, 6* — кранавая сістэма; *7* — манометр.

да іх адводаў прыпайваюць ёмістасці (мембранныя камеры), у якія змяшчаюць даследуемыя рэчывы, пасля чаго нуль-манометр з дапамогай вакуумнага насоса адкачваюць з двух бакоў мембраны адначасова і камеру з рэчывам запайваюць. У выніку атрымліваюць мембранны тэнзіметр, які разам з тэрмастатам і манаметрычнай сістэмай уяўляюць сабой тэнзіметрычную ўстаноўку, яна дазваляе вызначаць ціск насычанай і ненасычанай пары. Вымярэнне на гэтым прыборы ажыццяўляецца наступным чынам. Пры дапамозе электранагравальніка ў тэрмастаце задаецца вызначаная тэмпература. Пры награван-

ні рэчыва ў мембраннай камеры часткова або цалкам пераходзіць у пару ці раскладаецца з выдзяленнем газападобных прадуктаў. Пад уздзеяннем ціску тонкая мембрана нуль-манометра адхіляецца ўверх. Восевае перамяшчэнне мембраны вымушае адхіліцца ад нулявога становішча штокавае ўстройства. Праз адзін з кранаў у верхнюю частку нуль-манометра ўводзяць паветра ў такой колькасці, каб штокавае ўстройства вярнулася ў строга зыходнае становішча. Дадзенай умове адпавядае роўнасць ціскаў пары ў мембраннай камеры і паветра ў верхняй частцы нуль-манометра. Гэта азначае, што вымераны манометрам ціск паветра будзе роўны ціску пары ў мембраннай камеры.

Такім чынам, асноўнай вымяраемай характарыстыкай у разглядаемым тэнзіметры з'яўляецца ціск пары, які пры наяўнасці больш чым адной малекулярнай формы ўяўляе сабой суму парцыяльных ціскаў:

$$p_{\text{аг}} = \sum_i p_i. \qquad (6.41)$$

У вобласці ненасычанай па ўсіх кампанентах пары разам з ураўненнем (6.41) парцыяльныя ціскі могуць быць выражаны праз шчыльнасць пары δ пры ўмове, што аб'ём мембраннай камеры V і маса m даследуемага ў ёй рэчыва вядомыя:

$$\delta = \frac{m}{V} = \sum_i m_i / V. \qquad (6.42)$$

Ураўненне (6.42) пераўтворым так, каб у правай яго частцы замест парцыяльных мас m_i з'явіліся парцыяльныя ціскі:

$$\frac{RT}{V} \sum_i m_i = \frac{RT}{V} \sum_i n_i M_i = \sum M_i p_i, \qquad (6.43)$$

дзе n_i — лік моляў i-га сорту; M_i — іх малярная маса.

Левую частку суадносін (6.43) выразім у выглядзе

$$\frac{RT}{VM_j} \sum_i m_i M_j = p^* M_j = \sum_i M_i p_i$$

або

$$p^* = \sum_i \frac{M_i}{M_j} p_i. \qquad (6.44)$$

Ураўненні (6.43) і (6.44) у прынцыпе справядлівыя і

для насычанай пары, аднак разглядаемы метад не дазваляе атрымаць эксперыментальныя даныя па яго шчыльнасці.

Вядома яшчэ адна важная характарыстыка раўнаважнай пары ў сістэме — так званы брута-састаў, з дапамогай якога вылічваюць брута-парцыяльны ціск кампанентаў. Няхай у даследуемай сістэме пара прадстаўлена наборам малекулярных форм A_1, A_2, A_3, ... Тады масу пары $m=\sum_i m_i$ (дзе $i=1, 2, 3, ...$) можна пераўтварыць у лік моляў:

$$\frac{m}{M_1}=\frac{m_1}{M_1}+\frac{m_2}{M_1}+\frac{m_3}{M_1}...=\frac{m_1}{M_1}+\frac{M_2}{M_1}\frac{m_2}{M_2}+\frac{M_3}{M_1}\frac{m_3}{M_3}+...$$

ці ў агульным выглядзе

$$\bar{n}_i=\sum_i \mu_i n_i, \tag{6.45}$$

дзе $\bar{n}_i$— лік брута-моляў i-га кампанента; μ_i — адносіны малярнай (атамнай) масы i-й формы малекул (атамаў) да малекулярнай (атамнай) масы той формы малекул (атамаў), на якую праводзяць разлік.

Памножыўшы абедзве часткі ўраўнення (6.45) на RT/V, атрымаем

$$\frac{RT\bar{n}}{V}=\frac{RT}{V}\sum \mu_i n_i, \quad \bar{p}=\sum_i \mu_i p_i, \tag{6.46}$$

Тут $\bar{p}_i$— брута-ціск у мембраннай камеры, няроўны ісціннаму, г. зн. вымеранаму (6.41).

Напрыклад, калі ў сістэме, якая складаецца з кампанентаў A і B, у пару, акрамя гэтых найпрасцейшых форм, пераходзяць яшчэ змешанае злучэнне A_mB_n і палімеры A_x і B_y, то састаў газавай фазы будзе характарызавацца двума незалежнымі ўраўненнямі:

$$\bar{p}_A=p_A+xp_{A_x}+mp_{A_mB_n}, \tag{6.47}$$

$$\bar{p}_B=p_B+yp_{B_y}+np_{A_mB_n}. \tag{6.48}$$

Для разліку можна выкарыстаць суадносіны гэтых дзвюх велічынь

$$N^*=\frac{\bar{p}_A}{\bar{p}_B}, \tag{6.49}$$

якія іншы раз называюць *фактарам брута-саставу* пары. З ураўненняў (6.47) — (6.49) любыя два з'яўляюцца матэматычна незалежнымі.

У якасці прыкладу разгледзім раўнавагу ў гамагеннай газавай сістэме аксідаў азоту

$$(N_2O_4) = 2(NO_2) \tag{6.50}$$

$$(NO_2) = (NO) + \frac{1}{2}(O_2),$$

якая характарызуецца наступным комплексам ураўненняў:

$$\bar{p}_{(O)} = 2p_{NO_2} + 4p_{N_2O_4} + p_{NO} + 2p_{O_2}, \tag{6.51}$$

$$\bar{p}_{(N)} = p_{NO_2} + 2p_{N_2O_4} + p_{NO}, \tag{6.52}$$

$$N^* = \bar{p}_{(O)}/\bar{p}_{(N)} = 2, \tag{6.53}$$

дзе

$$\bar{p}_{(O)} = 2RTm/VM_{NO_2} \text{ і } \bar{p}_{(N)} = RTm/VM_{NO_2}. \tag{6.54}$$

У выніку прамога вымярэння сумарнага ціску ў сістэме (6.50) маем яшчэ адно незалежнае ўраўненне

$$p_{ar} = p_{N_2O_4} + p_{NO_2} + p_{NO} + p_{O_2}. \tag{6.55}$$

Сукупнасць ураўненняў (6.51) — (6.55) дае тры незалежныя ўраўненні пры чатырох невядомых. Гэта азначае, што пры зададзеных умовах у агульным выглядзе задача не рашаецца.

Аднак, як паказвае эксперымент, працэс

$$(N_2O_4) = 2(NO_2) \tag{6.56}$$

практычна заканчваецца ніжэй 423 K, вышэй гэтай тэмпературы пачынаецца рэакцыя

$$(NO_2) = (NO) + \frac{1}{2}(O_2). \tag{6.57}$$

Таму ў вобласці тэмператур ніжэй 423 K, калі развіты працэс (6.56) і яшчэ не ідзе (6.57), г. зн. пры ўмове $p_{NO} = 0$ і $p_{O_2} = 0$, неабходны лік ураўненняў змяншаецца да двух:

$$p_{ar} = p_{N_2O_4} + p_{NO_2},$$

$$\bar{p}_{(N)} = 2p_{N_2O_4} + p_{NO_2}.$$

Пры рашэнні гэтых ураўненняў знаходзім:

$$p_{N_2O_4}=\bar{p}_{(N)}-p_{ar},$$

$$p_{NO_2}=2p_{ar}-\bar{p}_{(N)}.$$

Пры тэмпературы вышэй 423 К, пасля завяршэння рэакцыі (6.56), пачынаецца працэс (6.57). Гэтай умове адпавядае $p_{N_2O_4}=0$ і для разліку саставу пары дастаткова трох ураўненняў:

$$p_{ar}=p_{NO_2}+p_{NO}+p_{O_2},$$

$$\bar{p}_{(O)}=2p_{NO_2}+p_{NO}+2p_{O_2},$$

$$\bar{p}_{(N)}=p_{NO_2}+p_{NO}.$$

Рашыўшы іх, атрымаем:

$$p_{O_2}=p_{ar}-\bar{p}_{(N)},$$

$$p_{(NO)}=2p_{ar}-\bar{p}_{(O)},$$

$$p_{NO_2}=\bar{p}_{(O)}+\bar{p}_{(N)}-2p_{ar}.$$

Для вызначэння ціску і саставу насычанай пары велічыня N^* можа быць атрымана з даных па хімічнаму аналізу кандэнсату ў незалежна пастаўленым эксперыменце.

Выкарыстанне мембраннага нуль-манометра дазваляе разлічыць састаў ненасычанай пары, а пры вывучэнні насычанай пары — толькі сумарны ціск. Для знаходжання саставу насычанай пары патрабуецца правядзенне незалежных доследаў па вызначэнні або брута-саставу гэтай пары (напрыклад, метадам «загартоўкі» раўнавагі), або яго шчыльнасці (метадам газавага насычэння ці вагавым).

6.5. ДЫНАМІЧНЫЯ МЕТАДЫ ТЭНЗІМЕТРЫІ

У групе дынамічных метадаў тэнзіметрыі строга раўнаважны стан не дасягаецца з-за аднабакова працякаючых працэсаў пераносу рэчыва з адной тэмпературнай зоны ў другую. Да гэтага тыпу належаць у першую чаргу метады вызначэння пунктаў кіпення, газавага выцяснення, газавага насычэння і цыркуляцыйны метад вывучэння гетэрагенных раўнаваг з удзелам газавай фазы. Разгледзім найбольш распаўсюджаныя з іх.

Метад пунктаў кіпення заснаваны на вызначэнні моманту закіпання (рэзкага павелічэння хуткасці параўтва-

рэння) вадкасці або цвёрдага рэчыва пры ўмове, калі ціск насычанай пары ўзору рэчыва становіцца роўным знешняму ціску. Гэты эфект звычайна назіраюць ці на пад'ёме тэмпературы (пры пастаянным ціску), ці на спуску ціску пабочнага газу (пры пастаяннай тэмпературы).

Аднак прамое назіранне моманту закіпання можна прымяняць толькі да лёгка закіпаючых вадкасцей. Што тычыцца рэчываў цяжкалятучых або тых, якія застаюцца цвёрдымі, то для іх гэты спосаб непрыдатны.

Інструментальныя спосабы назірання пункта кіпення даволі разнастайныя. Так, *метад Руфа* заснаваны на рэзкім змяненні масы рэчыва пры закіпанні; *метад Баура* і *Брунера* — на зруху кроплі ртуці ў гарызантальным капіляры, злучаным з рэакцыйнай ячэйкай; *метад Шнэйдэра* і *Эшна* скачку ціску пары ў выніку разрыву тонкай нелятучай плёнкі, якая пакрывае рэчыва. Вядомы варыянты з выкарыстаннем радыеактыўных ізатопаў і г. д. Найбольш плённым аказаўся варыянт, заснаваны на спыненні тэмпературы пры награванні ўзору рэчыва ў момант закіпання ў ізабарычным рэжыме ці на яе паніжэнні, калі дослед праводзяць у рэжыме, які набліжаецца да ізатэрмічнага. Прыборы такой канструкцыі шырока выкарыстоўваюць для вымярэння ціску насычанай пары як індывідуальных рэчываў, так і больш складаных сістэм пры тэмпературах да 1700 К. Паколькі ў пункце кіпення ўзнікае струменны рух пары рэчыва ў халодную частку прыбора, дзе ён кандэнсуецца, у якасці пабочнага выніку доследу можна рабіць адбор пробы для хімічнага аналізу кандэнсату, што дазваляе вызначыць характарыстыку брута-саставу пары. Гэта азначае, што метад пунктаў кіпення дае для разліку дзве спалучаныя характарыстыкі насычанай пары — яе ціск і брута-састаў:

$$p_{\text{аг}} = \sum_i p_i, \quad N^* = \frac{\overline{p}_A}{\overline{p}_B}, \tag{6.58}$$

Разгледзім магчымасці прымянення гэтага метаду для вывучэння двухкампанентных сістэм. У сістэме кампанентаў A і B пара ўтрымлівае малекулы A, B і A_mB_n, г. зн. мае месца парафазная раўнавага

$$m(A) + n(B) = (A_mB_n).$$

Для дадзенага выпадку ўраўненні (6.58) прымаюць выгляд

$$p_{ar}=p_A+p_B+p_{A_mB_n}, \quad N^*=\frac{p_A+mp_{A_mB_n}}{p_B+np_{A_mB_n}}. \tag{6.59}$$

Рашэнне ўраўненняў (6.59) магчыма пры наяўнасці трэцяга ўраўнення, якое знаходзяць з наступнай сістэмы ў асобных вытворных:

$$\left.\begin{aligned} &\frac{\partial}{\partial \bar{x}}(p_{ar}=p_A+p_B+p_{A_mB_n})_T, \\ &\left(\frac{\partial N^*}{N^*\partial \bar{x}}\right)_T=\frac{\partial}{\partial \bar{x}}\left[\frac{p_A}{\bar{p}_A}-\frac{p_B}{\bar{p}_B}+\left(\frac{m}{\bar{p}_A}-\frac{n}{\bar{p}_B}\right)p_{A_mB_n}\right]_T, \\ &0=\frac{\partial}{\partial \bar{x}}(m\ln p_A+n\ln p_B-\ln p_{A_mB_n})_T, \\ &0=\frac{\partial}{\partial \bar{x}}(\bar{x}_A\ln p_A+\bar{x}_B\ln p_B)_T. \end{aligned}\right\} \tag{6.60}$$

Першыя два з ураўненняў (6.60) з'яўляюцца вытворнымі ад (6.59); трэцяе атрымліваецца, калі ўзяць вытворную лагарыфма канстанты раўнавагі па брута-саставу расплаву (раствору):

$$\frac{\partial}{\partial \bar{x}}\left(\ln K_p=\ln\frac{p_A^m\,p_B^n}{p_{A_mB_n}}\right)=0. \tag{6.61}$$

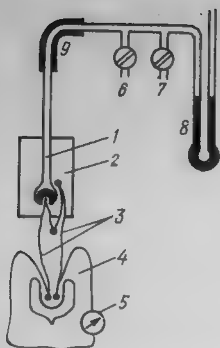
Чацвёртае ўраўненне ўяўляе сабой вядомае ў тэрмадынаміцы ўраўненне Гібса — Дзюгема.

Рашэннем сістэм (6.60), (6.61) можна выключыць вытворныя парцыяльных ціскаў. Вытворныя $\left(\frac{\partial p_{ar}}{\partial \bar{x}}\right)_T$ і $\left(\frac{\partial N^*}{\partial \bar{x}}\right)_T$ могуць быць вызначаны эксперыментальна, калі дастаткова падрабязна вывучыць крывыя ізатэрмы $p_{ar}=f(\bar{x})$ і $N^*=f(\bar{x})$. У выніку атрымліваем новае незалежнае ўраўненне

$$\left(\frac{\partial N^*}{\partial \bar{x}}/\frac{\partial p_{ar}}{\partial \bar{x}}\right)_T=N^*f(p_i,\bar{x}), \tag{6.62}$$

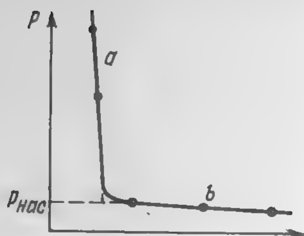
якое з'яўляецца трэцім недастаючым да сістэмы (6.59). Сумесным рашэннем ураўненняў (6.59) і (6.62) вылічваем невядомыя парцыяльныя ціскі ўсіх трох малекулярных форм у пары.

Схематычны відарыс ізатэрмічнага варыянта прыбора, які працуе па метадзе пунктаў кіпення, паказаны на рыс. 6.5.1. Асноўны элемент прыбора — вузкая доўгая



Рыс. 6.5.1. Ізатэрмічны варыянт прыбора, што працуе па метадзе пунктаў кіпення:

1 — рэакцыйны кварцавы сасуд; *2* — тэрмастат (металічны блок у печы); *3* — дыферэнцыяльная тэрмапара; *4* — сасуд Дзюара; *5* — адчувальны гальванометр; *6* — кран для адпампоўвання газу; *7* — кран для напускання інертнага газу; *8* — ртутны манометр; *9* — шланг.



Рыс. 6.5.2. Графік залежнасці ціску аргону ад паказанняў гальванометра:

a — ціск аргону большы за ціск насычанай пары (або дысацыяцыі); *b* — ціск аргону роўны або меншы за ціск насычанай пары цвёрдага ўзору рэчыва.

кварцавая трубка, у запаяным канцы якой знаходзіцца навеска даследуемага рэчыва, а побач ёсць невялікае паглыбленне для аднаго з гарачых спаяў дыферэнцыяльнай тэрмапары, другі спай размяшчаецца ў той жа тэмпературнай зоне, але не мае кантакту з рэчывам. Сістэма ўзор рэчыва — дыферэнцыяльная тэрмапара змешчана ў высокатэмпературны тэрмастат, які ўяўляе сабой невялікі кантэйнер з гарачатрывалай сталі і знаходзіцца ў вертыкальнай трубчастай печы. Халодныя канцы дыферэнцыяльнай тэрмапары апушчаны ў сасуд Дзюара з вадой і лёдам, што дазваляе на працягу доўгага часу падтрымліваць тэмпературу, роўную 273 К. Рознасць патэнцыялаў дыферэнцыяльнай тэрмапары праз дзялільнік напружання падаецца на адчувальны гальванометр. Адкрыты выхад рэакцыйнай трубкі з дапамогай таўстасценнага гумавага шланга злучаны з кранавай сістэмай і манометрам.

Дослед праводзяць наступным чынам. Пасля зборкі ўстаноўкі і ўвядзення ў рэакцыйную трубку даследуемага рэчыва з сістэмы адкачваюць паветра і запаўняюць яе добра ачышчаным аргонам. Далей тэрмастат награваюць да тэмпературы, пры якой ціск насычанай пары даследуемага рэчыва дасягае $133{,}3—3{,}3 \cdot 10^4$ Па. Паколькі ціск аргону значна перавышае гэты інтэрвал, параўтварэнне рэчыва і кандэнсацыя пары ў халоднай частцы трубкі ўсклад-

няюцца. Далей робяць ступеньчатую адкачку аргону з сістэмы, прычым на кожнай ступені рэгіструюць ціск газу і паказчыкі гальванометра. Пакуль ціск аргону ў сістэме застаецца больш высокім, чым ціск насычанай пары рэчыва, апошняе прыметна не выпараецца, а значыць, не ахалоджваецца. Таму рознасць тэмператур гарачых спаяў тэрмапары адсутнічае, і паказанне гальванометра тэарэтычна павінна быць нулявым (на практыцы назіраюцца невялікія адхіленні ад нуля). Як толькі ціск аргону ў сістэме стане роўны ці меншы за ціск насычанай пары ўзору рэчыва, узор закіпае і за кошт гэтага рэзка ахалоджваецца, што прыводзіць да з'яўлення рознасці патэнцыялаў дыферэнцыяльнай тэрмапары і адхілення ад нуля стрэлкі гальванометра. На рыс. 6.5.2 прыведзены графік залежнасці паміж ціскам аргону (p) і паказаннямі гальванометра $lp=f(l)$. У выпадку цвёрдых рэчываў разбаланс дыферэнцыяльнай тэрмапары некалькі ніжэй, значна ўзрастае хібнасць вымярэння.

Праекцыя пункта перасячэння галін a і b на каардынатную вось ціску адсякае адрэзак, роўны ціску, які адпавядае тэмпературы тэрмастата T насычанай пары $p_{нас}$ рэчыва. Вымераўшы ціск насычанай пары пры розных тэмпературах, атрымліваюць тэмпературную залежнасць $p_{нас}=f(T)$. Калі даследуюць не індывідуальнае рэчыва, а нейкую складаную, напрыклад двухкампанентную, сістэму, то пасля кожнага доследу па вызначэнні ціску пары збіраюць кандэнсат рэчыва ў верхняй халоднай зоне трубкі.

Аналіз кандэнсату дазваляе вызначыць брута-састаў пары [гл. ураўненні (6.58)], аднак гэта магчыма толькі ў тым выпадку, калі мала змяняецца састаў кандэнсаванай фазы. Такая характарыстыка неабходна для разліку парцыяльных ціскаў.

З дапамогай *метаду газавага насычэння (патоку)* вызначаюць шчыльнасці насычанай пары ці газу ў працэсах параўтварэння, дысацыяцыі ці дыспрапарцыяніравання па масе пабочнага газу, які марудна прапускаецца над узорам рэчыва і насычае вядомы аб'ём. Прапускаемы газ у адносінах да ўзору рэчыва можа быць як хімічна інертным, так і актыўным, калі гэта актыўнасць садзейнічае больш дакладнаму выяўленню вывучаемага працэсу. Так, пры даследаванні параўтварэння лёгка дысацыіруючых аксідаў з мэтай падаўлення раскладання ў якасці газуносьбіта выбіраюць кісларод, пры вывучэнні хларыду, які лёгка абменьвае хлор на кісларод,— хлор і г. д. У прыватнасці, пры вывучэнні параўтварэння $RuCl_3$ у двух ася-

роддзях — азоце і хлоры — устаноўлена ўтварэнне раней невядомага малаўстойлівага $RuCl_4$ і вылічаны яго тэрмадынамічныя характарыстыкі.

Разліковая формула для знаходжання ціску насычанай пары метадам газавага насычэння мае выгляд

$$p_{\text{нас}} = p_{\text{аг}} \left(\frac{n_1}{n_1 + n_2} \right). \qquad (6.63)$$

Тут n_1 — лік моляў даследуемага рэчыва ў аб'ёме прапушчанага газу-носьбіта; n_2 — лік моляў газу-носьбіта.

Зрабіўшы падстаноўку

$$n_1 = \frac{m_x}{M_x} \text{ і } n_2 = \frac{p_{\text{аг}} V_0}{RT_0},$$

атрымаем формулу для разліку ціску насычанай пары па метадзе газавага насычэння

$$p_{\text{нас}} = p_{\text{аг}} \frac{m_x RT_0}{RT_0 m_x + p_{\text{аг}} V_0 M_x}, \qquad (6.64)$$

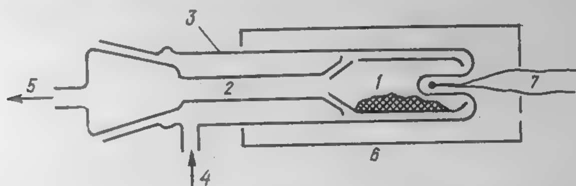
дзе m_x — маса рэчыва, што перайшло ў пару; M_x — яго малярная маса; T_0 і V_0 — адпаведна тэмпература лабараторнага паветра і аб'ём газу-носьбіта, вымераны пры гэтай тэмпературы.

Суадносіны (6.63) — (6.65) справядлівыя, калі ў працэсе доследу дасягаецца насычэнне газавага аб'ёму парай даследуемага рэчыва, г. зн. пры малых лінейных скарасцях цячэння газу-носьбіта. Аднак у гэтым выпадку з-за тэрмадыфузіі і канвекцыйных патокаў магчыма разыходжанне паміж фактычнай і вымяраемай колькасцю перайшоўшага ў газавы аб'ём рэчыва. Каб атрымаць раўнаважныя значэнні ціску пары, часта прыбягаюць да метаду экстрапаляцыі на нулявую скорасць. Паколькі характар залежнасці ціску пары ад скорасці газу-носьбіта не заўжды выразны, гэты прыём нельга лічыць дастаткова надзейным.

Да пераваг метаду газавага насычэння варта аднесці магчымасць адначасовага вызначэння шчыльнасці газу $\rho = \frac{m_x}{V}$ і яго брута-саставу N^* (па аналізе кандэнсату):

$$\rho RT = M_i p_i, \quad N^* = \frac{\bar{p}_A}{\bar{p}_B}. \qquad (6.65)$$

На рыс. 6.5.3 паказана схема прыбора, які працуе па метадзе газавага насычэння. На ўваход падаецца дасканала ачышчаны газ-носьбіт, які далей паступае ў кантэйнер, дзе насычаецца парай даследуемага рэчыва, і выходзіць у зборнік кандэнсату. Тут выпаранае ў камеры рэчыва кандэнсуецца, а газ-носьбіт праз адвод выводзяць з прыбора і вымяраюць яго аб'ём. Гэты метад мае шмат разнавіднасцей. Аднак цяжкасці, звязаныя з ачысткай газуносьбіта і неабходнасцю ліквідацыі дыфузійных з'яў, абмяжоўваюць яго выкарыстанне.



Рыс. 6.5.3. Схема прыбора, што працуе па метадзе газавага насычэння (патоку):

1 — кантэйнер для даследуемага рэчыва; *2* — зборнік кандэнсату; *3* — вонкавы чахол; *4* — уваход для газу-носьбіта; *5* — выхад газу-носьбіта; *6* — тэрмастат; *7* — тэрмапара для вымярэння тэмпературы ў зоне рэакцыі.

Эфузійныя метады тэнзіметрыі прымяняюць пры вызначэнні малых ціскаў пары ў дыяпазоне $1 \cdot 10^{-3} - 10^{-2}$ Па. Найбольш распаўсюджаныя з іх метады Кнудсена і тарзіённы.

Метад Кнудсена заснаваны на вызначэнні скорасці выпарэння (эфузіі) рэчыва з кантэйнера, які мае невялікую адтуліну сячэннем S у глыбокі вакуум. Скорасць выпарэння G вымяраюць змяншэннем рэчыва за кошт эфузіі яго за адрэзак часу $\Delta\tau$, г. зн. $G = \frac{\Delta m}{\Delta\tau}$.

Адпаведна аднаму з вывадаў малекулярна-кінетычнай тэорыі газаў скорасць эфузіі ў вакуум звязана з ціскам газу ўнутры эфузійнай камеры суадносінамі

$$p = \frac{\Delta m}{\Delta\tau S\beta} \sqrt{\frac{2\pi RT}{M}}, \quad (6.66)$$

дзе p — ціск газу; S — сячэнне эфузійнай адтуліны; β — каэфіцыент выпарэння, які залежыць ад прыроды рэчыва; R — газавая пастаянная; T — тэмпература; M — малярная маса.

Гэтыя суадносіны справядлівыя для выпадку малекулярнага зыходу газу з эфузійнай адтуліны, г. зн. пры ўмо-

ве, што малекулы газу ў патоку не сутыкаюцца паміж сабой. Умова ж выконваецца толькі пры нізкіх ціснах, якія не перавышаюць 10 Па, і зыходу пары з эфузійнай адтуліны ў вакуум, глыбіня якога не менш за 10^{-2} Па.

Прымяненне ўраўнення (6.66) для дакладнага разліку ціску магчыма пры ўмове, што ўсе малекулы, якія трапілі ў эфузійную адтуліну, павінны праходзіць праз яе, не мяняючы свайго напрамку. Гэта выконваецца, калі берагі эфузійнай адтуліны бясконца тонкія. Калі ж эфузія ажыццяўляецца праз канал, таўшчыню якога нельга ігнараваць, выраз для масы часціц, што праходзіць скрозь адтуліну за адзінку часу, мяняецца ад $G_1 = \frac{\rho v_{\text{сяр}}}{4}$ (пры бясконца малой таўшчыні сценак) да $G_2 = \frac{\rho v_{\text{сяр}}}{4K}$ (пры некаторай канечнай таўшчыні). (Тут ρ — шчыльнасць пары; $v_{\text{сяр}}$ — сярэднеквадратычная скорасць малекул; K — канстанта Клаўзінга, якая ўлічвае змяншэнне ліку эфундуючых малекул праз каналы канечнай даўжыні). Параўнаўшы гэтыя два выразы, бачым, што $G_2 = G_1/K$. Тады ўраўненне (6.66) пpыме выгляд

$$p = \frac{\Delta m}{S \Delta \tau \beta K} \sqrt{\frac{2\pi RT}{M}} . \tag{6.67}$$

Варта адзначыць, што для ўсіх дынамічных метадаў раўнаважны ціск $p_{\text{раўн}}$ з'яўляецца толькі граніцай, да якой імкнецца эксперыментальная велічыня $p_{\text{вым}}$, і ў агульным выпадку маюць месца суадносіны

$$p_{\text{вым}} \leqslant p_{\text{раўн}}$$

Пры эфузійным метадзе ў сувязі з бесперапынным адводам пары праз эфузійную адтуліну ў вакуум неданасычэнне будзе абавязковым. Таму на ціск пары, што разлічваецца па ўраўненні (6.67), неабходна ўвесці папраўку, якая ўлічваецца суадносінамі Мотцфельда

$$p_{\text{раўн}} = p_{\text{вым}} \left[1 + \frac{SK}{A} \left(\frac{1}{\beta} + \frac{1}{K_A} - 2 \right) \right] ,$$

дзе K_A — каэфіцыент Клаўзінга для камеры; A — плошча выпарэння рэчыва; β — каэфіцыент выпарэння.

Відавочна, што $p_{\text{раўн}} = p_{\text{вым}}$ пры ўмове, калі другое складаемае ў квадратных дужках будзе блізкім да нуля. Для эфузійных камер, дыяметр і вышыня якіх прыблізна аднолькавыя, $K_A \approx 0{,}5$. У гэтым выпадку

$$p_{\text{раўн}}=p_{\text{вым}}\left(1+\frac{SK}{A\beta}\right), \qquad (6.68)$$

адкуль вынікае, што раўнаважнасці вымяраемага ціску можна дасягнуць пры вялікай паверхні выпарэння і малым сячэнні эфузійнай адтуліны, г. зн. калі $A \gg S$. Для практычных разлікаў звычайна выкарыстоўваюць формулу

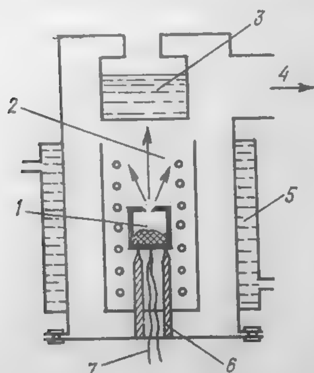
$$p=3{,}7\cdot 10^{-4}\ \frac{\Delta m}{S\Delta\tau\beta K}\sqrt{\frac{T}{M}}\ (\text{атм}), \qquad (6.69)$$

дзе Δm вымяраюць у грамах, $\Delta\tau$ — у мінутах, S — у квадратных сантыметрах, T — у градусах па Кельвіну.

Велічыня β у (6.67) — (6.69) можа быць вызначана пры вымярэнні ціску пары з эфузійных камер, якія маюць рознае сячэнне адтулін:

$$\beta=\frac{(p'S'-p''S'')K}{p''-p'}.$$

На рыс. 6.5.4 паказана схема прыбора, які працуе па метадзе Кнудсена і вымярае малыя ціскі насычанай пары



Рыс. 6.5.4. Схема прыбора, што працуе па метадзе Кнудсена:

1 — эфузійная ячэйка; *2* — награвальнік; *3* — лавушка; *4* — адвод; *5* — сістэма вадзянога ахаладжэння; *6* — керамікавая стойка эфузійнай камеры; *7* — тэрмапара.

парадку $10-10^{-3}$ Па. Эфузійная камера абкружана награвальнікам, ён можа быць як печчу супраціўлення з радыяцыйнай перадачай цеплаты рэчыву, так і крыніцай індукцыйнага нагрэву камеры або нагрэву электронным ударам. Эфузійная камера з награвальнікам змешчана ў вакуум-камеру з вадзяным ахаладжэннем і лавушкай, запоўненай вадкім азотам. Сістэма рэгістрацыі колькасці эфузійнага рэчыва Δm (на схеме адсутнічае) уяўляе сабой зменныя і інтэнсіўна ахаладжаемыя пласціны, на якіх кандэнсуецца частка эфундуемага за час $\Delta\tau$ рэчыва. Іншым

разам велічыню Δm вызначаюць узважваннем эфузійнай камеры да і пасля доследу ці прымяняюць сістэму бесперапыннага ўзважвання з дапамогай вакуумных мікравагаў. Аднак найбольш эфектыўным метадам дэтэктавання малекулярнага пучка эфузійнай камеры з'яўляецца масспектраметрыя.

Тарзіённы метад дазваляе вызначыць агульны ціск у эфузійнай камеры па сіле рэактыўнай аддачы малекулярнага пучка, прапарцыянальнай ціску пары. Вядомы два варыянты прыбораў, якія працуюць па тарзіённым метадзе.

У прыборах першага варыянта эфузійная камера замацавана нерухома, дэтэктарам пучка служыць лёгкая пласцінка, змешчаная супраць эфузійнай адтуліны і замацаваная з дапамогай рычага на тарзіённым устройстве. Аснова разліку — вызначэнне вугла закручвання тонкай кварцавай ніткі, прапарцыянальнага ціску пары ў камеры:

$$p=\frac{2D}{SKl},\ \text{дзе}\ D=\frac{4\pi^2(I_1-I_2)}{\tau_1^2-\tau_2^2}.$$

Тут l — даўжыня рычага; I_1 і I_2 — моманты інерцыі пласцінкі і яе процівагі; τ_1 і τ_2 — перыяды ваганняў пласцінкі.

У прыбораў другога, найбольш распаўсюджанага варыянта, эфузійная камера замацавана на тарзіённай прыладзе так, каб узнікаючая пры эфузіі сіла аддачы стварала закручвальны момант. Для разліку ціску пары выкарыстоўваюць прапарцыянальнасць паміж вуглом пругкага закручвання кварцавай ніткі падвеса і ціскам пары ў эфузійнай ячэйцы.

Як вядома з газавай дынамікі, сіла аддачы F струменя газу, што выцякае з адтуліны сячэннем S, звязана з ціскам газу і інтэнсіўнасцю яго выцякання суадносінамі

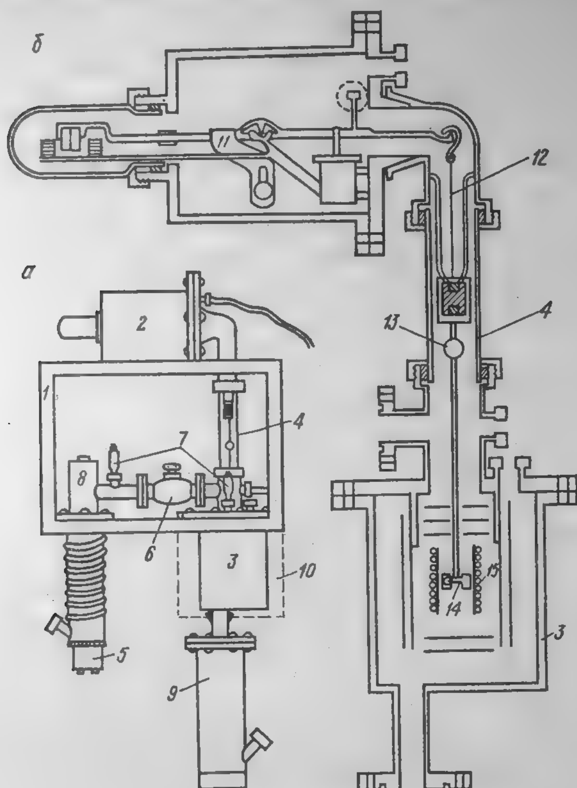
$$F=g(W_2-W_1)+S(p-p_0), \tag{6.70}$$

дзе g — прыведзены расход газу; W_1 і W_2 — скорасці газавага струменя ў момант выцякання і перад выцяканнем; p і p_0 — ціск у выхадным сячэнні і знешні ціск.

У разрэджаным газе эфузійнай камеры, дзе сутыкненні паміж малекуламі практычна адсутнічаюць, а эфузія ажыццяўляецца ў вакуум, могуць выконвацца ўмовы $W_2=W_1$ і $p-p_0\approx p$. У гэтым выпадку ўраўненне (6.70) прымае выгляд

$$F=pS.$$

На рыс. 6.5.5 прыведзена схема эфузійна-тарзіённай устаноўкі. У прыборы эфузійная камера аформлена ў выглядзе ампулы з дзвюма сіметрычнымі, але процілегла накіраванымі эфузійнымі адтулінамі, у выніку чаго эфект



Рыс. 6.5.5. Эфузійна-тарзіённая ўстаноўка:
а — знешні выгляд; *б* — выгляд у разрэзе вагавага, пячнога і тарзіённага блокаў; *1* — каркас; *2* — вагавы; *3* — пячны; *4* — тарзіённы блокі; *5, 9* — вакуумныя дыфузійныя насосы; *6* — вентыль; *7* — лямпы-вымяральнікі вакууму; *8* — лавушка; *10* — абалонка вадзянога ахаладжэння пячнога блока; *11* — вакуумныя мікравагі; *12* — тонкая нітка падвесу; *13* — люстэрка; *14* — эфузійна-тарзіённая камера; *15* — награвальнік.

аддачы стварае закручвальны момант. Калі ў якасці падвесу выкарыстана тонкая кварцавая або металічная (звычайна вальфрамавая) нітка, то вугал закручвання будзе прапарцыянальны ціску насычанай пары ў ячэйцы:

$$p_{нас} = \frac{F_0\varphi}{(S_1 l_1 K_1 + S_2 l_2 K_2)\beta},$$

дзе F_0 — сіла, неабходная для павароту падвесу на 1 рад; φ — вугал закручвання.

Некаторыя даследчыкі выкарыстоўваюць тарзіённы метад сумесна з метадам Кнудсена. Для гэтага ў прыборы, які працуе па вагавым метадзе, нітку з падвешанай да яе эфузійна-тарзіённай ячэйкай замацоўваюць на каромысле вакуумных мікравагаў. Гэта дазваляе ў рамках аднаго прыбора вызначыць адначасова і скорасць эфузіі G, і вугал закручвання φ. У дадзеным выпадку атрымліваюць два незалежныя ўраўненні:

$$\frac{3{,}76 \cdot 10^{-4} G \sqrt{T}}{S\beta K} = p_1 \sqrt{M_1} + p_2 \sqrt{M_2},$$

$$p_{\text{общ}} = p_1 + p_2,$$

з дапамогай якіх разлічваюць састаў насычанай пары з улікам дзвюх індывідуальных форм.

Глава 7. ПРАВІЛА ФАЗ ГІБСА І ДЫЯГРАМЫ РАСТВАРАЛЬНАСЦІ (ПЛАЎКАСЦІ)

Фазы, незалежныя кампаненты і ступені свабоды сістэмы. Формулёўка правіла фаз. Аднакампанентныя сістэмы. Сістэмы з абмежаванай растваральнасцю. Дыяграма стану вады. Двухкампанентныя сістэмы.

7.1. НЕЗАЛЕЖНЫЯ КАМПАНЕНТЫ І СТУПЕНІ СВАБОДЫ СІСТЭМЫ

Уяўленні аб гамагенных і гетэрагенных сістэмах і фазах, выкладзеныя ў папярэдняй главе, варта дапоўніць паняццямі аб кампанентах і ступенях свабоды. *Кампанентамі называюць індывідуальныя рэчывы сістэмы, канцэнтрацыі якіх вызначаюць састаў усіх яе фаз,* г. зн. рэчываў у сістэме можа быць больш, чым патрабуецца для апісання саставу ўсіх яе фаз. Напрыклад, пры ўстанаўленні раўнавагі

$[CaCO_3] = [CaO] + (CO_2)$

сістэма складаецца з трох рэчываў, але для апісання саставу ўсіх трох фаз дастаткова ведаць любыя два, іх называюць незалежнымі кампанентамі; састаў трэцяй фазы лёгка вызначыць, выкарыстаўшы ўраўненне рэчыўнага балансу. З прыведзенага прыкладу вынікае, што *лік незалежных кампанентаў раўнаважнай сістэмы роўны агульнаму ліку індывідуальных рэчываў мінус лік звязваючых*

іх ураўненняў. Пры наяўнасці хімічных рэакцый лік незалежных кампанентаў сістэмы меншы за лік індывідуальных рэчываў. Калі ж паміж рэчывамі няма хімічнага ўзаемадзеяння, то лікі незалежных кампанентаў і індывідуальных рэчываў супадаюць (напрыклад, паветра складаецца з такога ж ліку незалежных кампанентаў, колькі сартоў малекул уваходзіць у яго састаў).

Ступенямі свабоды (С) раўнаважнай сістэмы называюць параметры, якія можна адвольна змяняць, не мяняючы ліку і прыроды фаз сістэмы. Ступенямі свабоды могуць з'яўляцца канцэнтрацыі рэагуючых рэчываў у фазах пераменнага саставу (растворах), ціск, тэмпература.

Лік ступеней свабоды вызначаюць рознасцю паміж агульным лікам незалежных пераменных сістэмы і лікам ураўненняў, якія іх звязваюць. У прыведзеным вышэй прыкладзе агульны лік пераменных роўны двум (тэмпература і ціск CO_2 або яго канцэнтрацыя), ураўненне адно, такім чынам лік ступеней свабоды С дадзенай сістэмы роўны: $2-1=1$.

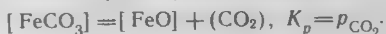
Колькасныя суадносіны паміж лікамі ступені свабоды (С), фаз (Ф) і незалежных кампанентаў (К) атрымалі назву *правіла фаз* і выведзены В. Гібсам (1876). Правіла фаз мае выгляд

$$С+Ф=К+2. \qquad (7.1)$$

Тут 2 — лік пераменных параметраў сістэмы (ціск і тэмпература). Выкарыстанне гэтага правіла дапамагае пры вывучэнні хімічных рэакцый і раўнаважных сістэм.

Разгледзім некаторыя канкрэтныя прыклады.

Прыклад 1. Сістэма прадстаўлена раўнавагай



$$[FeCO_3]=[FeO]+(CO_2),\ K_p=p_{CO_2}.$$

Лік незалежных кампанентаў К роўны рознасці ліку індывідуальных рэчываў і ліку ўраўненняў, якія іх звязваюць, значыць, $К=3-1=2$. У сістэме тры фазы (дзве цвёрдыя і адна газападобная). Выкарыстаўшы правіла фаз (7.1), разлічваем лік ступеней свабоды: $С=К+2-Ф=$ $=2+2-3=1$. Такім чынам, у гэтай сістэме без змянення ліку і прыроды фаз адвольна можна змяняць толькі адзін параметр. Калі адвольна задаць тэмпературу, то гэтым ужо будзе выкарыстана адзіная ступень свабоды і ўсе астатнія параметры прымуць строга вызначанае значэнне.

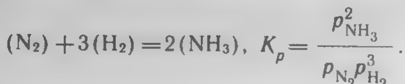
Сувязь K_p з тэмпературай і прыродай рэагуючых рэчываў выражаецца ўраўненнем

$$95{,}8\ T-RT\ln p_{CO_2}=\Delta H^\circ-T\Delta S^\circ.$$

Адзінымі пераменнымі велічынямі ў гэтым ураўненні будуць p_{CO_2} і T. Задаўшы адвольна адну з іх у якасці аргумента, атрымаем строга вы-

значанае значэнне другой. Гэта і азначае, што дадзеная сістэма мае толькі адну ступень свабоды.

Прыклад 2. Няхай сістэма прадстаўлена раўнавагай



$$(N_2)+3(H_2)=2(NH_3),\ K_p=\frac{p^2_{NH_3}}{p_{N_2}p^3_{H_2}}.$$

Лік незалежных кампанентаў у ёй роўны К=3—1=2, г. зн. сістэма двухкампанентная. Усе рэчывы сістэмы газападобныя, такім чынам фаза адна. Выкарыстаўшы правіла фаз (7.1), разлічваем лік ступеней свабоды: С=К+2—1=2+2—1=3. Гэта значыць, што тры любых параметры дадзенай сістэмы могуць быць зададзены адвольна (усяго такіх параметраў чатыры: тэмпература і тры канцэнтрацыі або парцыяльныя ціскі) у наступных камбінацыях: а) T, $p_{\text{аг}}$, p_{N_2}; б) T, $p_{\text{аг}}$, p_{H_2}; в) T, $p_{\text{аг}}$, p_{NH_3}; г) p_{N_2}, p_{H_2}, p_{NH_3}; д) $p_{\text{аг}}$, p_{N_2}, p_{H_2}; е) $p_{\text{аг}}$, p_{N_2}, p_{NH_3}; ж) $p_{\text{аг}}$, p_{H_2}, p_{NH_3}. Гэта лёгка зразумець, калі запісаць выраз тэмпературнай залежнасці канстанты раўнавагі

$$K_p=\frac{p^2_{NH_3}}{p_{N_2}\ p^3_{H_2}}=e^{-\frac{\Delta H^0}{RT}+\frac{\Delta S^0+95{,}8\cdot 2}{R}}.$$

Такім чынам, каб вылічыць значэнне любой з пераменных, трэба задаць значэнне астатніх трох.

Прыклад 3. Няхай сістэма прадстаўлена ненасычаным водным растворам хлорыстага натрыю NaCl. У растворы, акрамя малекул вады $\{H_2O\}$, маюцца іоны $\{Cl^-\}_{aq}$ і $\{Na^+\}_{aq}$. Адзінае ўраўненне, якое іх звязвае,

$$C_{Na^+}=C_{Cl^-}.$$

Гэта аднафазная сістэма прадстаўлена трыма індывідуальнымі формамі злучэнняў і адным ураўненнем, адсюль лік незалежных кампанентаў у дадзенай сістэме К=3—1=2.

Паколькі газавая фаза (пара над растворам) не ўваходзіць у разглядаемую сістэму (па ўмове), то ў выразе правіла фаз Гібса лік параметраў павінен стаць на адзінку меншым, г. зн. С+Ф=К+1; тады С=2+1—1=2. Такім чынам, дадзеная сістэма мае дзве ступені свабоды — тэмпературу і канцэнтрацыю раствору.

7.2. АДНАКАМПАНЕНТНЫЯ СІСТЭМЫ

Найбольш простымі з'яўляюцца сістэмы, якія складаюцца з аднаго кампанента. Кожная аднакампанентная сістэма прадстаўлена адзіным рэчывам, якое знаходзіцца ў розных агрэгатных станах. Так, вада можа існаваць у парападобным, вадкім і крышталічным станах, кожны з якіх устойлівы ў пэўных інтэрвалах тэмпературы і ціску.

Пераменнымі параметрамі аднакампанентных сістэм могуць служыць толькі ціск і тэмпература, паколькі састаў

фаз па ўмове пастаянны. Таму стан аднакампанентных сістэм можа быць прадстаўлены ў выглядзе залежнасці ціску ад тэмпературы:

$$p = e^{-\frac{\Delta G_T^0}{RT}} = 10^{-\frac{\Delta G_T^0}{19,14\,T}}.$$

Графічны відарыс такой залежнасці атрымаў назву дыяграмы стану або *фазавай дыяграмы стану*, паколькі састаў фаз у аднакампанентнай сістэме аднолькавы і пры змяненні ўмоў не мяняецца.

Ціск пары ў працэсах параўтварэння ўстанаўліваецца і над цвёрдымі, і над вадкімі рэчывамі ($e^x = \exp(x)$):

$$p_{\text{субл}} = \exp\left(-\frac{\Delta H^0_{\text{субл}}}{RT} + \frac{\Delta S^0_{\text{субл}} + 95,8}{R}\right),$$

$$p_{\text{вып}} = \exp\left(-\frac{\Delta H^0_{\text{вып}}}{RT} + \frac{\Delta S^0_{\text{вып}} + 95,8}{R}\right).$$

Гэта функцыянальная залежнасць паказана на рыс. 7.2.1. Пункт плаўлення крышталічнай фазы знаходзіцца сумесным рашэннем прыведзеных вышэй ураўненняў; зыходзячы з умовы роўнасці вадкай і крышталічнай фаз павінна выконвацца ўмова $p_{\text{субл}} = p_{\text{вып}}$. У выніку для пункта плаўлення маем:

$$\Delta H^0_{\text{вып}} - T\Delta S^0_{\text{вып}} = \Delta H^0_{\text{субл}} - T\Delta S^0_{\text{субл}},$$

$$[\Delta H^0_{\text{субл}} - \Delta H^0_{\text{вып}}] - T[\Delta S^0_{\text{субл}} - \Delta S^0_{\text{вып}}] = 0,$$

адкуль

$$T_{\text{пл}} = \frac{\Delta H^0_{\text{субл}} - \Delta H^0_{\text{вып}}}{\Delta S^0_{\text{субл}} - \Delta S^0_{\text{вып}}} = \frac{\Delta H^0_{\text{пл}}}{\Delta S^0_{\text{пл}}}.$$

Пры пераходзе з крышталічнага стану ў пару (сублімацыя) ступень разупарадкаванасці руху часціц большая, чым пры выпарэнні (у вадкасці неўпарадкаванасць руху часціц большая, чым у крышталях), таму велічыня $\Delta S^0_{\text{пл}}$ дадатная:

$$\Delta S^0_{\text{пл}} = [\Delta S^0_{\text{субл}} - \Delta S^0_{\text{вып}}] > 0.$$

Паколькі тэмпература можа прымаць толькі значэнні $T > 0$, велічыня $\Delta H^0_{\text{пл}}$ заўжды дадатная:

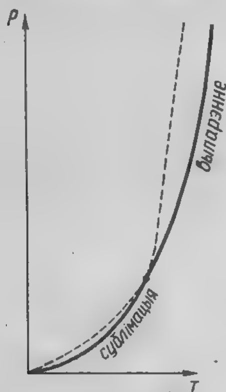
$$\Delta H^0_{\text{пл}} = [\Delta H^0_{\text{субл}} - \Delta H^0_{\text{вып}}] > 0.$$

Таксама абстаяць справы з паліморфнымі ператварэннямі, калі яны ёсць.

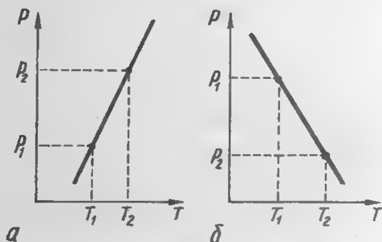
Залежнасць тэмпературы плаўлення чыстых рэчываў ад ціску $p=f(T)$ можна азначыць ураўненнем Клаўзіуса — Клапейрона (прыблізная форма):

$$\frac{p_2-p_1}{T_2-T_1}=\frac{\Delta H^0_{\text{пл}}}{T(V_{\text{вад}}-V_{\text{цв}})}.$$

У гэтым ураўненні $V_{\text{вад}}$ і $V_{\text{цв}}$ з'яўляюцца аб'ёмамі 1 моля злучэння ў расплаўленым і крышталічным станах адпаведна. Калі $V_{\text{вад}}>V_{\text{цв}}$, то правая частка ўраўнення дадатная, калі $V_{\text{вад}}<V_{\text{цв}}$ — адмоўная. На рыс. 7.2.2 паказана, што кожнай з умоў адпавядае пэўны нахіл лініі $p=f(T)$.



Рыс. 7.2.1. Характар залежнасці ціску насычанай пары *(p)* над цвёрдым (сублімацыя) і вадкім (выпарэнне) рэчывамі адтэмпературы *(T)*.



Рыс. 7.2.2. Змяненне характару нахілу лініі залежнасці $p=f(T)$ пры розных суадносінах удзельных аб'ёмаў цвёрдага рэчыва і яго расплаву: ■ — калі $V_{\text{в}}>V_{\text{цв}}$, то $p_2>p_1$, *б* — калі $V_{\text{в}}<V_{\text{цв}}$, то $p_2<p_1$.

Круты ход крывых пры раўнавазе паміж дзвюма кандэнсаванымі фазамі тлумачаць нязначнай рознасцю $V_{\text{вад}}-V_{\text{цв}}$.

У якасці прыкладу разгледзім аднакампанентную сістэму вада — лёд — пара. З пункту гледжання правіла фаз Гібса для такой сістэмы $С+Ф=К+2=3$. Такім чынам, гэта сістэма максімальна можа быць трохфазнай $(Ф=3)$ пры ліку ступеней свабоды, роўным нулю $(С=0)$. Гэтаму выпадку адпавядае раўнавага вада — лёд — пара

пры строга вызначаных тэмпературы (273 К) і ціску (5,33·10^2 Па).

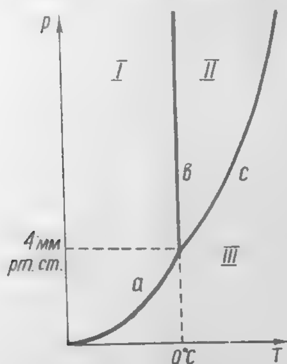
Раўнавага дзвюх фаз (выпарэнне, сублімацыя) характарызуецца адной ступенню свабоды (адвольны ціск або тэмпература). Двухфазныя ператварэнні апісваюцца наступнымі ўраўненнямі:

$$[H_2O] = (H_2O) \qquad -RT\ln p_{H_2O} = 49790 - T\ 236{,}8\ \text{Дж/моль},$$

$$\{H_2O\} = (H_2O) \qquad -RT\ln p_{H_2O} = 43930 - T\ 214{,}6,$$

$$[H_2O] = \{H_2O\} \qquad -0 = 6008\ -T\ 22$$

$(V_{вад} - V_{цв}) = -1{,}62$ мл/моль (атрымана эксперыментальна). Пры выкарыстанні гэтых даных на рыс. 7.2.3 пабудаваны графік залежнасці $p = f(T)$, які атрымаў назву *дыяграмы стану вады.* Лініі *a*, *b* і *c* адпавядаюць раўнавагам дзвюх фаз: цвёрдае рэчыва — пара; цвёрдае рэчыва — вадкасць; вадкасць — пара. Пункт перасячэння трох крывых носіць назву *трайнога пункта*, ён адпавядае раўнавазе ўсіх трох фаз, а ўчасткі дыяграмы *I*, *II* і *III* — аднафазнай раўнавазе з трыма ступенямі свабоды.



Рыс. 7.2.3. Дыяграма стану вады: *I* — лёд; *II* — вада; *III* — пара.

Лінія *b* мае адмоўны нахіл, які адпавядае адмоўнаму значэнню $(V_{вад} - V_{цв})$. Такім чынам, пры замярзанні вады яе аб'ём павялічваецца. Гэта тлумачыцца тым, што крышталічная структура лёду ўтрымлівае вялікую колькасць пустот. Пры плаўленні лёду такая структура ў значнай ступені разбураецца, пустоты запаўняюцца малекуламі вады, і яе аб'ём змяншаецца. Рэчываў з такой анамаліяй вядома няшмат; акрамя вады можна назваць элементарныя вісмут і галій, са злучэнняў — аксід бору. Усе астатнія рэчывы маюць станоўчы нахіл лініі *b* на дыяграме стану.

7.3. ДВУХКАМПАНЕНТНЫЯ СІСТЭМЫ

Пяройдзем да характарыстыкі больш складаных, двухкампанентных сістэм. З пункту гледжання правіла

фаз лік ступеней свабоды ў сістэмах з $K=2$ можа максімальна быць роўным 3, калі $\Phi=1$. Гэта азначае, што акрамя такіх пераменных параметраў сістэмы, як ціск і тэмпература, з'яўляецца трэці — канцэнтрацыя раствору. Прыкладам аднафазных сістэм пераменнага саставу, утвораных двума і больш незалежнымі кампанентамі, служаць растворы. Растворы ўтвараюцца ва ўсіх агрэгатных станах. Яны могуць быць газападобнымі, вадкімі і цвёрдымі.

Усе газы ў любых суадносінах паміж сабой неабмежавана растваральныя. Толькі пры нізкіх тэмпературах і вельмі высокіх цісках у некаторых газавых сумесях адбываецца расслаенне. У вадкім стане абмежаванне растваральнасці назіраюць даволі часта. Аднак з павышэннем тэмпературы растваральнасць звычайна ўзрастае, так што многія вадкія сумесі, расслоеныя на дзве фазы, з павышэннем тэмпературы становяцца аднафазнымі. Найбольш важныя групы вадкіх раствораў наступныя: 1) водныя, неводныя і арганічныя растворы; 2) салявыя расплавы галагенідных, кіслародных і сульфідных злучэнняў (пры высокіх тэмпературах); 3) расплавы металаў (пры высокіх тэмпературах).

У цвёрдым стане абмежаванне ў растваральнасці таксама мае месца. Вядомы тры тыпы цвёрдых раствораў: *замяшчэння, укаранення* і *аднімання.* Цвёрдыя растворы замяшчэння звычайна ўтвараюцца двума або некалькімі рознымі элементамі, так што ў крышталічнай структуры месцы атамаў аднаго элемента неўпарадкавана замяшчаюцца атамамі другога элемента. У выніку размеркаванне кожнага з элементаў аказваецца хаатычным, а суадносіны паміж колькасцямі атамаў таго і другога сорту — адвольнымі. Прыкладамі цвёрдых раствораў замяшчэння служаць сплавы медзі і нікелю ці змешаныя крышталі хларыду і браміду натрыю. Цвёрдыя растворы ўкаранення атрымліваюць пры растварэнні невялікіх па памерах атамаў неметалаў у металічнай рашотцы, напрыклад раствор вугляроду ў жалезе. У гэтым выпадку атамы неметалаў (H, B, C, O і інш.) хаатычна і ў адвольных суадносінах размяшчаюцца ў прамежках паміж атамамі металу.

Цвёрдыя растворы аднімання, або *дэфектныя структуры,* характарызуюцца наяўнасцю пустот, якія размешчаны хаатычна і ствараюць беспарадак у размяшчэнні месц, занятых атамамі элементаў. Прыкладам такіх структур з'яўляецца сульфідны мінерал пірацін, які манатонна змяняе свой састаў у межах $FeS_{1,09-1,16}$.

7.4. АГУЛЬНАЯ ХАРАКТАРЫСТЫКА РАСТВОРАЎ

Працэс растварэння — складаны фізіка-хімічны акт, а не простае размеркаванне часціц аднаго рэчыва паміж часціцамі другога, якое ў нейкай ступені можна прымяніць для апісання разрэджаных газавых сумесей. У вадкіх і цвёрдых растворах часціцы растваральніка і растворанага рэчыва непасрэдна ўзаемадзейнічаюць паміж сабой і знаходзяцца на такіх кароткіх адлегласцях, як і ў хімічных злучэннях. Узаемадзеянне малекул растваральніка з раствараемым рэчывам залежыць ад сіл разнастайнай прыроды, за кошт якіх у растворы ўтвараюцца ўстойлівыя комплексныя і палімерныя злучэнні, здольныя існаваць па-за растворам,— *сальваты,* а ў выпадку водных раствораў — *гідраты.*

Адна з важнейшых колькасных характарыстык раствораў, звязаная праз закон дзеючых мас з энергетыкай працэсаў растварэння,— канцэнтрацыя раствору. Таму мэтазгодна ўспомніць некаторыя найбольш выкарыстоўваемыя спосабы выражэння канцэнтрацый, акрамя ўжо ўпамянутых малярнасці і малярнай долі, варта ведаць масавую і аб'ёмную долі, маляльную канцэнтрацыю (маляльнасць), цітр.

Паколькі працэсы растварэння маюць складаную хімічную прыроду, законы, якія вызначаюць растварэнне і адлюстроўваюць прыроду раствораў, таксама складаныя. Для спрашчэння ўведзена паняцце *ідэальнага раствору,* прыкладамі якога могуць служыць разрэджаныя газы. У рэальных газах суадносіны паміж аб'ёмам, ціскам і тэмпературай апісваюцца ўраўненнем Ван-дэр-Ваальса

$$\left(p+\frac{a}{V^2}\right)(V-b)=RT.$$

У гэтым ураўненні складаемыя a/V^2 і b улічваюць сілавое ўзаемадзеянне паміж часціцамі газу. У разрэджаных газах пры дастаткова высокай тэмпературы гэтыя складаемыя настолькі нязначныя па велічыні, што іх можна ігнараваць з вялікай ступенню дакладнасці. У выніку атрымліваем ураўненне Клапейрона $pV=RT$, якое тычыцца разрэджаных газаў, для каторых цеплавы эфект узаемадзеяння паміж часціцамі роўны нулю.

Састаўляючы сумесі такіх газаў, можна ўпэўніцца ў тым, што для іх узаемадзеяння справядліва ўмова $\Delta H^0_{змеш}=0$ і поўная адытыўнасць парцыяльных аб'ёмаў і ціскаў, г. зн.

$$p_{\text{аг}}=\sum p_i, \quad \Delta p_{\text{аг}}=p_{\text{аг}}-\sum p_i=0;$$
$$V_{\text{аг}}=\sum V_i, \quad \Delta V_{\text{аг}}=V_{\text{аг}}-\sum V_i=0.$$

Газавыя растворы, якія ўтвараюцца з састаўляючых іх частак з нулявым цеплавым эфектам, а аб'ём іх сумесі дакладна роўны суме аб'ёмаў частак, атрымалі назву ідэальных.

Для вадкіх і цвёрдых раствораў таксама існуе паняцце ідэальнасці, у агульным выглядзе яно можа быць сфармулявана наступным чынам: *ідэальнымі называюць растворы, якія ўтвараюцца з састаўных частак пры выкананні ўмоў*

$$x\{A\}+y\{B\}=\{xA,\ yB\}, \quad \Delta H^0_{\text{змеш}}=0, \quad \Delta V_{\text{змеш}}=0. \tag{7.2}$$

Прыкладамі ідэальных раствораў могуць служыць газавыя сумесі ізатопаў, а таксама ўсе разбаўленыя растворы. І сапраўды, дабаўленне да растваральніка невялікай колькасці раствараемага рэчыва мала змяняе ўласцівасці растваральніка і раствору, і справядлівай з'яўляецца ўмова ідэальнасці (7.2). Але ўласцівасці раствараемага рэчыва ў такім растворы далёкія ад ідэальных.

Канцэнтраваныя растворы па ўласцівасцях не блізкія да ідэальных, аднак для атрымання грубай якаснай карціны іх можна апісваць з дапамогай мадэлі ідэальных раствораў. Для строгага рашэння вытворчых і навуковых задач патрабуецца абавязковае ўвядзенне паправак на рэальнасць.

Раствор у параўнанні з зыходнымі рэчывамі заўжды валодае большай энтрапіяй, таму што неўпарадкаванасць размяшчэння і руху часціц у растворы заўжды большая, чым у чыстых зыходных рэчывах. Энтрапію рэчыва ў ідэальным растворы можна вылічыць з суадносін

$$S_i=S_i^0-R\ln N_i, \tag{7.3}$$

дзе S_i — энтрапія 1 моля рэчыва i ў растворы; S_i^0 — энтрапія 1 моля гэтага ж рэчыва ў чыстым выглядзе; N_i — малярная доля рэчыва i ў растворы. Пры вызначэнні энтрапіі ідэальнага газавага раствору велічыні энтрапій асобных кампанентаў падсумоўваюцца (адытыўнасць энтрапіі).

Напрыклад, пры стандартных умовах змяшалі газападобныя 1 моль азоту і 3 молі вадароду так, што ціск зыходных кампанентаў і атрымана-

га газавага раствору роўны $1{,}013\cdot10^5$ Па. Патрабуецца вылічыць энтрапію гэтага раствору.

Ведаючы малярную долю зыходных газаў у сумесі і выкарыстоўваючы значэнні ΔS^0 з табліц, знаходзім спачатку энтрапію абодвух кампанентаў у газавым растворы:

$$S_{H_2}=130\cdot5-19{,}14\lg 0{,}25=130{,}5+11{,}5=142 \text{ э. а.},$$

$$S_{N_2}=247{,}7-19{,}14\lg 0{,}75=247{,}7+2{,}4=250{,}1 \text{ э. а.},$$

а затым энтрапію раствору зададзенага саставу

$$(3S_{H_2}+S_{N_2})=3\cdot142{,}0+250{,}1=676{,}1 \text{ э. а.}$$

Такім чынам, энтрапія дадзенага газавага раствору на 36 э. а. большая за суму энтрапій зыходных чыстых рэчываў (639,2 э. а.).

Аналізуючы ўраўненне (7.3), знаходзім, што выраз $R\ln N_i$ характарызуе ўзрастанне энтрапіі 1 моля рэчыва ў ідэальным растворы ў параўнанні з яго энтрапіяй у чыстым стане, г. зн.

$$S_i-S_i^0=\Delta S_i=-R\ln N_i.$$

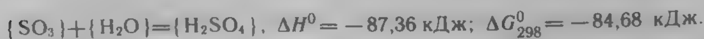
Памножыўшы правую і левую часткі гэтага ўраўнення на тэмпературу газу, атрымліваем

$$T\Delta S_i=-RT\ln N_i \text{ або } -T\Delta S_i=RT\ln N_i. \qquad (7.4)$$

Паколькі пры ўтварэнні ідэальнага раствору павінна выконвацца ўмова $\Delta H^0=0$, выраз (7.4) уяўляе сабой энергію Гібса гэтага працэсу:

$$\Delta G_i^0=-T\Delta S_i^0=RT\ln N_i. \qquad (7.5)$$

Па азначэнні $N_i\leqslant1$, значыць, правая частка ўраўнення (7.5) заўжды з'яўляецца адмоўнай велічынёй і, такім чынам, працэс растварэння экзаэргічны, прычым экзаэргічнасць расце з павышэннем тэмпературы. Так, у прыведзеным вышэй прыкладзе работа растварэння 1 моля H_2 і 3 моляў N_2 пры 298 K роўна $\Delta G_{298}^0=-298\cdot18{,}7=$ $=-5573$ Дж, пры 500 K — $\Delta G_{500}^0=-9350$ Дж. Такі экзаэргічны эфект характарызуе неабмежаваную ўзаемную растваральнасць вадароду і азоту. Экзатэрмічнае і адначасова экзаэргічнае ўзаемадзеянне кампанентаў пры растварэнні яшчэ больш спрыяе гэтаму працэсу і можа прыводзіць да ўтварэння ўстойлівых форм хімічных злучэнняў. У якасці прыкладу можна прывесці сістэму



$$\{SO_3\}+\{H_2O\}=\{H_2SO_4\},\ \Delta H^0=-87{,}36 \text{ кДж};\ \Delta G_{298}^0=-84{,}68 \text{ кДж}.$$

7.5. АБМЕЖАВАНАЯ РАСТВАРАЛЬНАСЦЬ РЭЧЫВАЎ

Эндатэрмічнае ўзаемадзеянне кампанентаў часта, хоць і не заўжды, прыводзіць да абмежавання раствaральнасці. Так, працэс раствapэння NH_4NO_3 эндатэрмічны ($\Delta H^0 = 25{,}8$ кДж) і ў невялікай ступені экзаэргічны ($\Delta G^0_{298} = -6{,}7$ кДж), але характарызуецца высокай раствaральнасцю. Аднак для шэрага солей узрастаючая эндатэрмічнасць раствapэння суправаджаецца змяншэннем раствaральнасці: NaCl, $NaHCO_3$, PbI_2.

Растварэнне хлорыстага натрыю ў вадзе

$$[NaCl] + aq = \{Na^+\}_{aq} + \{Cl^-\}_{aq}$$

слаба эндатэрмічнае ($\Delta H^0 = 3{,}76$ кДж). Гэтаму адпавядае абмежаваная раствaральнасць NaCl у вадзе (у 100 г H_2O пры 25 °С да насычэння раствaраецца 36 г, пры 100 °С — 39,4 г NaCl). Залежнасць раствaральнасці ад тэмпературы можа быць атрымана з ураўнення

$$\Delta G^0_T = -RT\ln C_{NaCl} = 3760 - T\ 43{,}1\ \text{(Дж)}.$$

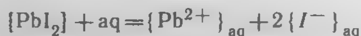
Растварэнне гідракарбанату натрыю ў вадзе

$$[NaHCO_3] + aq = \{Na^+\}_{aq} + \{HCO_3^-\}_{aq}$$

больш эндатэрмічнае ($\Delta H^0 = 17{,}2$ кДж), гэтаму адпавядае яшчэ большае абмежаванне раствaральнасці (пры 25 °С у 100 г H_2O раствaраецца 10,4 г, пры 100 °С — 24,3 г $NaHCO_3$). Залежнасць раствaральнасці ад тэмпературы

$$\Delta G^0_T = -RT\ln C_{NaHCO_3} = 17\,200 - T\ 53{,}1\ \text{(Дж)}.$$

І нарэшце, працэс растварэння малараствaральнага ёдзістага свінцу ў вадзе



$$\{PbI_2\} + aq = \{Pb^{2+}\}_{aq} + 2\{I^-\}_{aq}$$

яшчэ больш эндатэрмічны ($\Delta H^0 = 64{,}9$ кДж), чаму адпавядае яго малая раствaральнасць (пры 25 °С у 100 г H_2O раствaраецца 0,076 г, пры 100 °С — 0,436 г PbI_2), яе тэмпературная залежнасць

$$\Delta G^0_T = -RT\ln C_{PbI_2} = 64\,900 - T\ 63{,}2\ \text{(Дж)}.$$

Граніцай абмежаванай раствaральнасці з'яўляецца раўнавага паміж крышталічным рэчывам (адна фаза) і яго насычаным растворам (другая фаза) пры ўмове пастаянства ціску і тэмпературы. Разгледзім раўнавагу раствaральнасці газу ў вадкасці на прыкладзе сістэмы хлорысты метыл — вада. Гэта раўнавага і яе канстанта могуць быць запісаны наступным чынам:

$$(CH_3Cl) + aq = \{CH_3Cl\}_{aq};\qquad (7.6)$$

$$K_C = \frac{C_{CH_3Cl}(\text{у вадзе})}{C_{CH_3Cl}(\text{у пары})}.\qquad (7.7)$$

У табл. 7.1 прыведзены значэнні растваральнасці CH_3Cl у вадзе. З табліцы вынікае, што пры павелічэнні ціску адэкватна змяняюцца канцэнтрацыі хлорыстага метылу ў вадзе, у сувязі з чым канстанта раўнавагі пры зададзенай тэмпературы застаецца практычна пастаяннай.

Табл. 7.1. **Растваральнасць CH_3Cl у вадзе пры 25 °С, кмоль/м³**

Газ C_1	Вада C_2	$K_C = \frac{C_2}{C_1}$
0,111	0,0287	0,258
0,309	0,0801	0,259
0,407	0,1059	0,260
0,504	0,1308	0,259

Канстанта раўнавагі (7.7) не залежыць ад ціску, строга захоўваецца пры кожнай зададзенай тэмпературы і з'яўляецца матэматычным выразам *закону Генры*. Адхіленне ад яго назіраецца толькі пры дастаткова высокіх значэннях p і C, калі ў сістэме істотна парушаюцца ўмовы ідэальнасці.

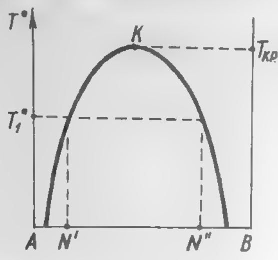
Выкарыстоўваючы значэнне канстанты раўнавагі (7.6), можна вылічыць велічыню ΔG^0_{298} раўнавагі пры 25 °С:

$$\Delta G^0_{298} = -R298 \ln \frac{C_2}{C_1} = -19{,}14 \cdot 298 \lg 0{,}259 = 7{,}7 \text{ кДж}.$$

Атрыманая велічыня ўказвае на эндаэргічны працэс раствярэння хлорыстага метылу ў вадзе, што і вызначае абмежаваны характар такой растваральнасці.

Абмежаваная ўзаемная растваральнасць вадкасцей таксама назіраецца ў тых выпадках, калі іх змяшэнне суправаджаецца эндатэрмічным цеплавым эфектам. Пры гэтым уся сумесь падзяляецца на два слаі, дзве ўзаемна насычаныя фазы. З павышэннем тэмпературы ўзаемная растваральнасць абедзвюх фаз узрастае, так што іх саставы паступова зближаюцца і пры некаторай тэмпературы

становяцца аднолькавымі, г. зн. двухфазная сістэма ператвараецца ў аднафазную. Згодна з рыс. 7.5.1, пры тэмпературы T_1^0 у раўнавазе знаходзяцца дзве вадкія фазы саставу N' і N''. У пункце K пры крытычнай тэмпературы растварэння $T_{кр}$ сістэма з двухфазнай ператвараецца ў аднафазную.



Рыс. 7.5.1. **Дыяграма абмежаванай узаемнай растваральнасці дзвюх вадкасцей:** *A* і *B* — кампаненты; *K* — крытычны пункт растваральнасці.

Растваральнасць цвёрдых рэчываў у вадкасцях у агульным выпадку апісваецца

$$[A]+\text{slv}=\{A\}_{\text{slv}}, \qquad (7.8)$$

дзе slv — растваральнік (скарочанае ад solvent). Канстанта раўнавагі гэтага працэсу мае выгляд $K_N=N_A$, дзе N_A — малярная доля рэчыва A ў растворы.

Тэмпературная залежнасць растваральнасці цвёрдых цел вынікае з асноўнага ўраўнення тэрмадынамікі, запісанага ў прымяненні да раўнавагі растваральнасці (7.8):

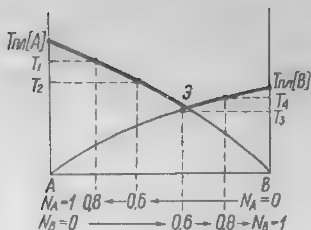
$$-RT\ln N_A=\Delta H_A^0-T\Delta S_A^0, \qquad (7.9)$$

дзе ΔH_A^0 і ΔS_A^0— цеплавы эфект і змяненне энтрапіі растваральнасці.

7.6. ДЫЯГРАМЫ ПЛАЎКАСЦІ ДВУХКАМПАНЕНТНЫХ СІСТЭМ

Малярныя долі кожнага з рэчываў A і B у растворы звязаны суадносінамі $N_A+N_B=1$. Гэты спосаб выражэння канцэнтрацый раствору зручны для графічнага адлюстравання ўзаемнай абмежаванай растваральнасці, паказанай на рыс. 7.6.1. Калі некаторы адрэзак прамой, прыняты за 1, лічыць характарыстыкай поўнага саставу раствору, то асобныя часткі адрэзка будуць графічным выражэннем малярных долей кампанентаў у растворы.

Калі ў якасці функцыі выкарыстаць тэмпературу раўнаважнай растваральнасці, а ў якасці аргумента — сярэдні састаў сістэмы, то, зыходзячы з ураўнення (7.9), атрымаем



Рыс. 7.6.1. Пабудова дыяграмы растваральнасці (плаўкасці) у сістэме двух кампанентаў *A* і *B*, якія ўтвараюць адну эўтэктыку.

$$T_A = \frac{\Delta H_A^0}{\Delta S_A^0 - R \ln N_A}. \quad (7.10)$$

У гэтым ураўненні ΔH_A^0 уяўляе сабой суму цеплаты плаўлення крышталёў *A* і цеплаты раствярэння атрыманага расплаву ў кампаненце *B*, г. зн.

$$\Delta H_A^0 = \Delta H_{пл[A]}^0 + \Delta H_{slv\{A\}}^0,$$

аналагічна

$$\Delta S_A^0 = \Delta S_{пл[A]}^0 + \Delta S_{slv\{A\}}^0.$$

Калі раствор (расплаў), што ўтвараецца, лічыць ідэальным, то $\Delta H_{slv\{A\}}^0 = 0$. Значэнне $\Delta S_{slv\{A\}}^0$ у выпадку ідэальнага раствору не роўна нулю, але пры малым утрыманні кампанента *B* у растворы імкнецца да нуля. Пры выкананні гэтых умоў можна прыняць, што $\Delta H_A^0 \to \Delta H_{пл[A]}^0$ і $\Delta S_A^0 \to \Delta S_{пл[A]}^0$. Зыходзячы з гэтага, ва ўраўненні (7.10) зробім падстаноўку

$$\Delta S_A^0 = \frac{\Delta H_{пл[A]}^0}{T_{пл[A]}}$$

і атрымаем $T = f(N_A)$:

$$T = \Delta H_{пл[A]}^0 \left[\frac{\Delta H_{пл[A]}^0}{T_{пл[A]}} - R \ln N_A \right]^{-1}. \quad (7.11)$$

Зададзім N_A значэнні, якія адрозніваюцца ад адзінкі. Так, пры $N_A = 0{,}8$ ураўненне (7.11) прыме выгляд

$$T_1 = \Delta H_{пл[A]}^0 \left[\frac{\Delta H_{пл[A]}^0}{T_{пл[A]}} + 0{,}44 \right]^{-1}, \quad \text{г. зн. } T_1 < T_{пл[A]};$$

пры $N_A=0{,}6$

$$T_2=\Delta H^0_{пл[A]}\left[\frac{\Delta H^0_{пл[A]}}{T_{пл[A]}}+1{,}02\right]^{-1}, \text{ г. зн. } T_2<T_1.$$

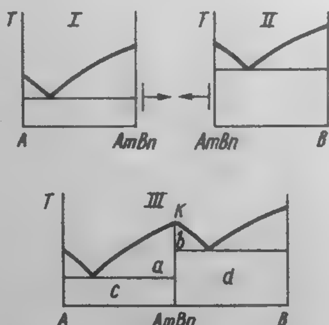
Пры $N_A=0$ ураўненне (7.11) ператвараецца ў нуль. Такім чынам, у інтэрвале ад $N_A=1$ да $N_A=0$ тэмпература раўнаважнай растваральнасці змяншаецца ад $T_{пл[A]}$ да нуля (гл. рыс. 7.6.1).

У той самай сістэме, што складаецца з кампанентаў A і B у вобласці, для якой характэрна абагачэнне кампанентам B, усе прыведзеныя вышэй разважанні павінны паўтарыцца ў адносінах раўнаважнай растваральнасці крышталёў кампанента B:

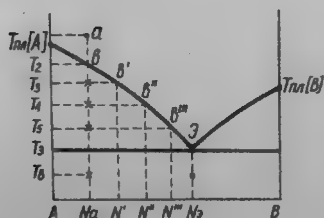
$$T=\Delta H^0_{пл[B]}\left[\frac{\Delta H^0_{пл[B]}}{T_{пл[B]}}-R\ln N_B\right]^{-1}.$$

Дакладна таксама пры $N_B=1$ $T_B=T_{пл[B]}$ пры, $N_B=0{,}8$ $T_4<T_{пл[B]}$ і пры $N_B=0{,}6$ $T_3<T_4$.

У выніку на рыс. 7.6.1 атрымліваюць дзве нахіленыя лініі, якія перасякаюцца ў пункце Э, названым *пунктам эўтэктыкі*, нахіленыя лініі называюць лініямі раўнаважнай крышталізацыі або *ліквідуса* (ад лац. «вадкі»). Адрэзкі АЭ і ВЭ на гэтым графіку не рэалізуюцца, бо не маюць фізічнага сэнсу і не адпавядаюць умовам раўнавагі. У выніку атрымліваецца дыяграма растваральнасці ці дыяграма плаўкасці эўтэктычнага тыпу, якая асобна прадстаўлена на рыс. 7.6.2.



Рыс. 7.6.3. Дыяграма плаўкасці з утварэннем у крышталічнай фазе двайнога злучэння A_mB_n з кангруэнтным пунктам плаўлення: *a, b, c, d* — двухфазныя вобласці разрыву суцэльнасці; *I — II* — двухкампанентныя сістэмы з адным агульным кампанентам; *III* — сумешчаная двухкампанентная сістэма; *K* — тэмпература кангруэнтнага плаўлення.



Рыс. 7.6.2. Аналіз дыяграмы плаўкасці з адной эўтэктыкай.

Любы пункт, нанесены на гэту дыяграму, мае канкрэтны сэнс з пазіцый функцыянальнай залежнасці састаў — уласцівасць. Такі пункт атрымаў назву *фігуратыўнага*, яму адпавядае строга вызначаны састаў аднафазнай сістэмы або сярэдні састаў дзвюх- ці трохфазнай сістэмы. Разгледзім рух фігуратыўнага пункта a на рыс. 7.6.2. Пункт a характарызуе расплаў саставу N_A пры тэмпературы T_1. Пры зніжэнні тэмпературы да T_2 фігуратыўны пункт a зрушваецца на лінію раўнаважнай растваральнасці ў пункт a'. Пры гэтым з раствору выдзяляецца мізэрна маленькі крышталік A, але з-за яго нязначнай велічыні раствор, які застаўся, не змяняе свайго саставу. Такім чынам, пачынаючы з пункта a' і ніжэй мае месца раўнавага дзвюх фаз — раствору (расплаву) і крышталёў кампанента A. На дыяграме пунктам a'', a''', a'''' і a''''' не адпавядае фаза саставу N_A. Гэтыя пункты характарызуюць толькі сярэдні састаў двухфазнай сістэмы, якая складаецца з крышталёў кампанента A і расплаву саставу N' (пры T_3), N'' (пры T_4) і $N_э$ (пры $T_э$).

Пры зніжэнні тэмпературы ісцінны фігуратыўны пункт можа перамяшчацца толькі ўздоўж лініі ліквідуса, праходзячы паслядоўна пункты b', b'', b'''. Пры гэтым у расплаве не толькі зніжаецца тэмпература ($T_э$, T_4, T_5), але і ва ўсё большых колькасцях выпадаюць крышталі A, так што расплаў, які застаецца, усё больш збядняецца кампанентам A (саставы N', N'', N'''). У пункце эўтэктыкі лінія крышталізацыі кампанента A перасякаецца з лініяй крышталізацыі кампанента B. Такім чынам, у пункце эўтэктыкі ў раўнавазе знаходзяцца тры фазы: крышталі A, B і расплаў, і лік ступеней свабоды, згодна з правілам фаз Гібса, роўны: $С = К + 1 - Ф = 2 + 1 - 3 = 0$. Гэта азначае, што, пакуль у раўнавазе існуюць усе тры фазы, тэмпература змяняцца не можа. Пры далейшым зніжэнні тэмпературы ніжэй пункта эўтэктыкі знікае фаза расплаву. У гэтым выпадку эўтэктычны расплаў зацвердзявае і набывае выгляд сумесі дробных крышталёў A і B.

Разгледзеўшы падрабязна адзін з найпрасцейшых тыпаў дыяграм растваральнасці (плаўкасці), зробім кароткі агляд дыяграм з розным характарам узаемадзеяння ў двухкампанентных сістэмах. Вядомы сістэмы, дзе кампаненты A і B утвараюць бінарныя злучэнні саставу A_mB_n, якія плавяцца кангруэнтна. Уявім сабе, што маюцца дзве незалежныя бінарныя сістэмы з простымі эўтэктыкамі, утвораныя кампанентамі $A - A_mB_n$ (рыс. 7.6.3, *I*) і $A_mB_n - B$ (рыс. 7.6.3, *II*). Абедзве сістэмы можна су-

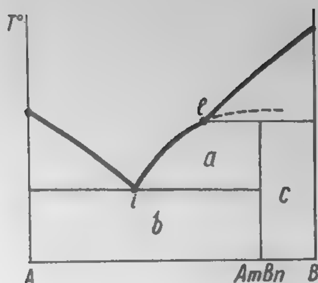
мясціць па агульнаму кампаненту, як гэта паказана на рыс. 7.6.3, *III*. У выніку атрымліваецца новая сістэма *A* — *B*, у якой кампаненты ўтвараюць індывідуальнае рэчыва A_mB_n з тэмпературай плаўлення T_K. Паколькі ў гэтым пункце плаўлення *K* саставы расплаву і крышталёў злучэння A_mB_n супадаюць, ён называецца *кангруэнтным*. На дыяграме вышэй лініі ліквідуса размешчана гамагенная вобласць расплаву. Усе астатнія палі гетэрагенныя. У абласцях *a* і *b* у раўнавазе знаходзяцца дзве фазы — крышталі A_mB_n і расплаў, у вобласці *c* — крышталі *A* і A_mB_n, у вобласці *d* — таксама дзве фазы — крышталі A_mB_n і *B*.

На рыс. 7.6.4 паказана некалькі іншая дыяграма плаўкасці ў бінарнай сістэме, тут таксама, як і ў папярэднім выпадку, кампаненты ўтвараюць бінарнае злучэнне A_mB_n, якое пры награванні раскладаецца, не дасягаючы тэмпературы кангруэнтнага плаўлення.

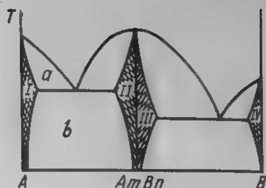
У дадзеным выпадку лінія ліквідуса размяшчаецца вышэй $T_{пл}$ двайнога злучэння, г. зн. вышэй максімуму, які меўся на ўвазе (на рыс. 7.6.4 пункцірная лінія). Пры гэтым перасячэнні ліній ліквідуса аказваюцца размешчанымі з аднаго боку ад саставу двайнога злучэння. Пункт перасячэння *e* атрымаў назву *перытэктыкі*. Як відаць з графіка, награванне крышталёў A_mB_n пры тэмпературы перытэктыкі прыводзіць да раскладання гэтага злучэння на крышталі *B* і расплаў, абагачаны кампанентам *A*. Некаторыя вобласці на дыяграме патрабуюць тлумачэння. Так, у вобласці *a* ў раўнавазе знаходзяцца расплаў і крышталі A_mB_n, у вобласці *b* — крышталі *A* і A_mB_n, у вобласці *c* — крышталі A_mB_n і *B*.

Калі кампаненты двайной сістэмы і хімічнае злучэнне, што імі ўтвараецца, абмежавана растваральныя паміж сабой, то атрымаецца тып дыяграмы, прыведзены на рыс. 7.6.5. На гэтым рысунку заштрыхаваныя ўчасткі з'яўляюцца гамагеннымі абласцямі цвёрдых раствораў (абмежаваных). Вобласць *I* — цвёрды раствор злучэння A_mB_n і крышталёў *A*; вобласці *II* і *III* — цвёрды раствор кампанентаў *A* і *B* адпаведна і крышталёў A_mB_n; вобласць *IV* — цвёрды раствор A_mB_n і крышталёў *B*. У абласцях *a* і *b* у раўнавазе суіснуюць вадкія і цвёрдыя растворы.

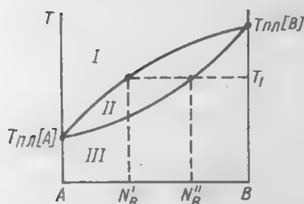
У выпадку, калі неабмежаваная растваральнасць назіраецца не толькі ў вадкім, але і ў цвёрдым стане, выгляд дыяграм плаўкасці (растваральнасці) будзе такім, як паказана на рыс. 7.6.6. Калі на гэтым графіку правесці гарызанталь (умова пастаянства тэмпературы T_1), то ў вобласці *II* інтэрвал саставаў ад N'_B да N''_B будзе адпавя-



Рыс. 7.6.4. Дыяграма плаўкасці з утварэннем у крышталічнай фазе двайнога злучэння, якое плавіцца інкангруэнтна:
a, *b*, *c* — двухфазныя вобласці; *l* — перытэктыка; *i* — эўтэктыка.

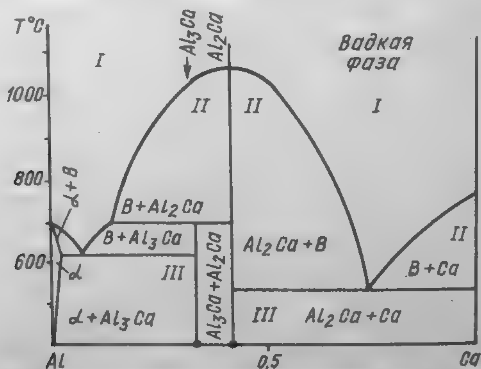


Рыс. 7.6.5. Дыяграма плаўкасці з абмежаванай растваральнасцю кампанентаў у цвёрдых фазах:
I — *IV* — вобласці цвёрдых раствораў; *a*, *b* — двухфазныя вобласці разрыву суцэльнасці.



Рыс. 7.6.6. Дыяграма плаўкасці з неабмежаванай растваральнасцю ў цвёрдай *(III)* і вадкай *(I)* фазах; *II* — вобласць суіснавання дзвюх фаз.

дацць двум растворам: вадкаму, саставу N'_B, і цвёрдаму, саставу N''_B. У абласцях *I* і *III* сістэма характарызуецца наяўнасцю вадкага і цвёрдага раствораў.



Рыс. 7.6.7. Дыяграма плаўкасці сістэмы кальцый — алюміній:
I — вадкасць; *II* — пераходны стан; *III* — цвёрды раствор.

У якасці канкрэтнага прыкладу дыяграмы плаўкасці двухкампанентнай сістэмы можна прывесці дыяграму сістэмы Ca — Al (рыс. 7.6.7). З дыяграмы відаць, што кампаненты сістэмы ўтвараюць два хімічныя злучэнні пэўнага саставу Al_3Ca і Al_2Ca, а таксама цвёрды раствор α на аснове алюмінію. Злучэнне Al_2Ca плавіцца кангруэнтна пры тэмпературы 1079 °C, а Al_3Ca — інкангруэнтна (плаўленне з раскладаннем) пры тэмпературы каля 700 °C. У сістэме маюцца дзве эўтэктыкі і вузкая вобласць цвёрдага раствору α з невялікай растваральнасцю Al_3Ca ў металічным алюмініі. Вывады, зробленыя на аснове выгляду дыяграмы плаўкасці, важныя як у навуковым, так і ў практычным плане.

7.7. УРАЎНЕННЕ ШРЭДЭРА — ЛЕ ШАТЭЛЬЕ

Выходзячы з даных па растваральнасці рэчываў пры розных тэмпературах, можна вылічыць цеплату плаўлення растваранага рэчыва. Для гэтага выкарыстаем ураўненне (7.9), якое рашым адносна двух саставаў раўнаважнага раствору. Для плаўлення чыстага рэчыва A, г. зн. для выпадку $N_A = 1$, гэта ўраўненне прымае выгляд

$$\Delta H^0_{пл[A]} - T_{пл[A]}\,\Delta S^0_{пл[A]} = 0.$$

Для ідэальнага раствору пры ўмове $N_A < 1$ справядлівыя суадносіны

$$\lg N_A = \frac{\Delta H^0_{пл[A]}}{19{,}14}\left(\frac{1}{T_{пл[A]}} - \frac{1}{T}\right), \tag{7.12}$$

дзе $\Delta H^0_{пл[A]}$ — цеплата плаўлення крышталёў A; $T_{пл[A]}$ — тэмпература плаўлення крышталёў A; T — тэмпература раўнавагі раствору саставу N_A з крышталямі A. Суадносіны (7.12) атрымалі назву *ўраўнення Шрэдэра — Ле Шатэльe*. Яно апісвае раўнавагу растваральнасці ў двайных сістэмах пры ўмове, што ў цвёрдым стане ўзаемадзеянне адсутнічае, а ў вадкім — назіраецца ўзаемная растваральнасць рэчываў пры розных тэмпературах, калі вядомыя $\Delta H^0_{пл}$ і тэмпература плаўлення растваральніка, г. зн. калі можна пабудаваць лінію ліквідуса.

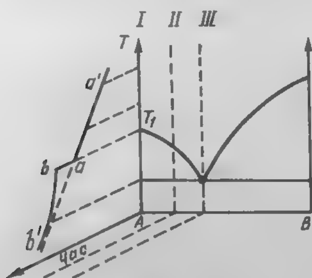
Варта адзначыць, што пытанні растваральнасці адных рэчываў у другіх маюць вялікае практычнае значэнне, таму тэрмічны аналіз займае важнае месца ў фізічнай хіміі. Метады тэрмічнага аналізу ў наш час шырока выкарыстоўваюць у хіміі, фізіцы, мінералогіі, глебазнаўстве,

аграноміі, геалогіі, металазнаўстве. Тэрмічны аналіз атрымаў распаўсюджанне пры вывучэнні будаўнічых матэрыялаў, керамікі, шкла, металічных сплаваў, салявых сістэм, харчовых прадуктаў, пластмас, змазачных маслаў, паліва і г. д.

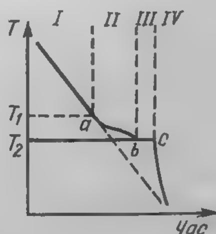
Асноўным прыёмам пабудовы дыяграм плаўкасці служыць пабудова крывых нагрэву і ахаладжэння. Практычна гэта ажыццяўляецца бесперапынным вымярэннем тэмпературы лінейна ахалоджваемай або награваемай рэакцыйнай сумесі. На рыс. 7.7.1 паказаны крывыя ахаладжэння двухкампанентнага расплаву ў сістэме з простай эўтэктыкай. Для чыстага рэчыва *A* (разрэз *I*) крывая ахаладжэння мае від, прыведзены на рыс. 7.7.1. Лінія *a′a* адпавядае ахаладжэнню расплаву. Пры тэмпературы T_1 у пункце *a* пачынаецца крышталізацыя расплаўленага чыстага рэчыва *A*. Паколькі раўнавага дзвюх фаз — вадкай і крышталічнай — у аднакампанентнай сістэме (рэчыва *A* чыстае) з пункту гледжання правіла фаз Гібса характарызуецца лікам ступеней свабоды, роўным нулю, зацвярдзенне ўсёй масы расплаву *A* павінна адбывацца пры пастаяннай тэмпературы T_1; гарызантальны адрэзак *ab* адпавядае часу зацвярдзення расплаву *A* пры тэмпературы T_1.

З пункта *b* і ніжэй зацвярдзеўшая маса пачынае манатонна астываць. Гэтаму адпавядае ўчастак крывой *b′b*.

Разрэзу дыяграмы па лініі *II* адпавядае крывая ахаладжэння, прыведзеная на рыс. 7.7.2. Тут участак крывой *II* адпавядае крышталізацыі кампанента *A* з расплаву,



Рыс. 7.7.1. Пабудова дыяграмы плаўкасці па крывых нагрэву і ахаладжэння. Крывая ахаладжэння расплаву кампанента *A*: *I* — *III* — разрэзы; адрэзак *ab* — спыненне тэмпературы (T_1) пры крышталізацыі кампанента *A*.



Рыс. 7.7.2. Крывая ахаладжэння двухкампанентнага расплаву: *I* — *IV* — разрэзы.

пункт *a* пры T_1 — пачатку крышталізацыі, а ўвесь участак *ab* характарызуе рух фігуратыўнага пункта ўздоўж лініі ліквідуса і ўзрастаючую колькасць выпаўшых крышталёў *A*. Пункт *b* пры T_2 адпавядае эўтэктыцы (гл. рыс. 7.6.1), дзе пачынаецца крышталізацыя эўтэктычнага расплаву па ўсяму аб'ёму (участак *III*). Згодна з правілам фаз, лік ступеней свабоды сістэмы на ўчастку *III*, г. зн. у эўтэктычным пункце, роўны $С=К+1-Ф=2+1-3=0$, што адпавядае раўнавазе трох фаз (расплаў, крышталі *A* і *B*). Адсюль адзначаецца пастаянства тэмпературы на ўчастку *bc*. Пасля зацвярдзення эўтэктыкі (участак *IV*) сумесь крышталёў пачынае манатонна ахалоджвацца $(С=2+1-2=1)$.

Разрэзу дыяграмы па саставу эўтэктыкі *III* (гл. рыс. 7.7.1) адпавядае крывая ахаладжэння чыстага рэчыва, таму што эўтэктычны расплаў цвярдзее пры строга вызначанай тэмпературы.

У сучаснай эксперыментальнай хіміі метад вывучэння і пабудовы дыяграм плаўкасці выступае як асобны выпадак фізіка-хімічнага аналізу, які дазваляе вызначыць сукупнасць уласцівасцей, што з'яўляюцца функцыяй саставу сістэмы. Да ліку такіх уласцівасцей, акрамя тэмператур крышталізацыі (растваральнасці), варта аднесці крышталічную структуру фаз (адсюль рэнтгенаструктурны аналіз), электрычную праводнасць (кандуктаметрычны аналіз), страту масы за кошт раскладання з утварэннем лёгкалятучых кампанентаў (гравіметрычны аналіз), ціск насычанай пары (тэнзіметрычны аналіз) і г. д.

Ідэя фізіка-хімічнага аналізу была выказана яшчэ М. В. Ламаносавым у 1752 г. у працы «Уводзіны да ісціннай фізічнай хіміі». Аднак яго праца была апублікавана толькі ў 1904 г., і фізіка-хімічны аналіз быў прапанаваны незалежна ад яе ў другой палове XIX ст. у выніку работ Д. К. Чарнова, Дж. В. Гібса, Д. І. Мендзялеева, Д. П. Канавалава, вызначыўшых інтэнсіўнае развіццё гэтага кірунку ў сувязі з патрэбамі імкліва растучай тэхнікі. Далейшы пад'ём і велізарная папулярнасць фізіка-хімічнага аналізу звязаны з імёнамі А. Ле Шатэлье, Г. Разебома, Г. Тамана і асабліва з імем М. С. Курнакова, які стварыў тэарэтычную і эксперыментальную базу фізіка-хімічнага аналізу, а таксама цэлую навуковую школу, прадстаўнікі якой паспяхова працягваюць і развіваюць гэты важны накірунак.

7.8. ТЭРМІЧНЫ АНАЛІЗ (ТЭРМАГРАФІЯ)

Тэрмічны аналіз уяўляе сабой сукупнасць метадаў вызначэння тэмператур фазавых пераўтварэнняў і іншых тэрмічных характарыстык індывідуальных злучэнняў або сістэм узаемадзейных рэчываў. З некаторымі бакамі тэр-

мічнага аналізу, у прыватнасці з колькасным варыянтам тэрмаграфічнага метаду, мы пазнаёміліся пры вызначэнні цяплот фазавых ператварэнняў па плошчы пікаў на крывых награвання або ахаладжэння, атрыманых з дапамогай тэрмапар, сабраных па дыферэнцыяльнай схеме.

Узнікненне тэрмічнага аналізу звязваюць са з'яўленнем першых тэрмавымяральных прыбораў. Практычнае выкарыстанне іх пачалося з Г. Д. Фарэнгейта, А. Цэльсія і Р. Рэамюра (XVIII ст.). Гэта дазволіла ўстанавіць важны для развіцця навукі факт — пастаянства тэмператур фазавых ператварэнняў (паліморфныя пераходы, плаўленне, кіпенне, зацвярдзенне) індывідуальных хімічных рэчываў па-за залежнасцю ад іх масы і рэжыму нагрэву. Дзякуючы выкарыстанню ртутных і газавых тэрмометраў з'явілася магчымасць для правядзення тэрмічнага аналізу розных рэчываў. Аднак груваcткасць гэтых прыбораў і працаёмкасць візуальных назіранняў за іх паказчыкамі абмяжоўвалі выкарыстанне дадзенага метаду ў фізіка-хімічным эксперыменце і вытворчай практыцы.

У 1821 г. Т. Зеебек адкрыў тэрмаэлектрычны эфект, а ў 1886 г. А. Ле Шатэлье для вымярэння высокіх тэмператур пры вывучэнні тэрмічнай дысацыяцыі кальцыту $CaCO_3$ прымяніў тэрмапару, пазней ён увёў фотарэгістрацыю тэмпературы і запісаў тэрмічныя крывыя для шэрага прыродных сумесей. Гэтыя работы варта лічыць пачаткам новага напрамку фазавага аналізу механічных сумесей цвёрдых рэчываў. У 1899 г. Раберто-Осцін для вымярэння невялікіх рознасцей тэмператур узору рэчыва і навакольнай прасторы выкарыстаў дыферэнцыяльную тэрмапару. Гэты спосаб рэгістрацыі быў пакладзены ў аснову *дыферэнцыяльнага тэрмічнага аналізу* (ДТА), які паслужыў штуршком для нараджэння новай дысцыпліны — фізіка-хімічнага аналізу.

У станаўленні метаду ДТА велізарнае значэнне мелі работы М. С. Курнакова. У 1904 г. ён стварыў прыбор для аўтаматычнага запісу змянення з часам тэмпературы рэчыва на фотапаперу (пірометр Курнакова), а ў 1910 г. А. А. Байкоў удасканаліў гэты прыбор, увёўшы запіс паказчыкаў дыферэнцыяльнай тэрмапары.

Метад ДТА знайшоў шырокае распаўсюджанне ў металургіі і галургіі пры вывучэнні мінералаў, пабудове дыяграм плаўкасці, аналізе механічных сумесей і г. д. У цэлым жа ДТА мае вялікі дыяпазон магчымасцей, яго выкарыстоўваюць для рашэння наступных задач:

1) ідэнтыфікацыя асобных хімічных злучэнняў (па тэмпературах плаўлення, паліморфных пераходаў і тэрмічнага раскладання);

2) якасны, а ў некаторых выпадках і колькасны аналіз механічных сумесей некалькіх рэчываў;

3) вымярэнне тэмператур фазавых пераходаў індывідуальных рэчываў і сістэм, а таксама пабудова на іх аснове дыяграм стану (дыяграм плаўкасці);

4) устанаўленне кінетычных і тэрмадынамічных параметраў фазавых і хімічных ператварэнняў;

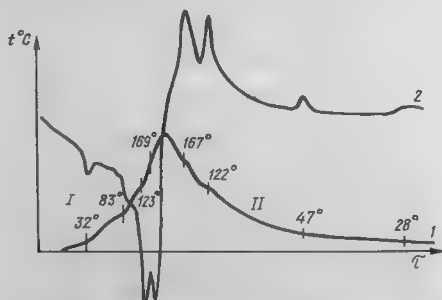
5) вызначэнне цеплафізічных уласцівасцей рэчываў.

Метад ДТА найбольш выразна рэгіструе нонварыянтныя фазавыя пераходы, раўнавага якіх павінна падпарадкоўвацца ўмове $\Delta G_T^0 = 0$, адкуль

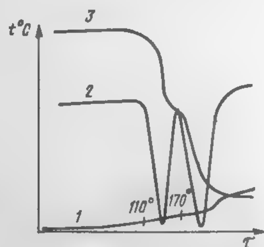
$$T_{\text{ф.п}} = \frac{\Delta H^0_{\text{ф.п}}}{\Delta S^0_{\text{ф.п}}}.$$

Гэта значыць, што пры фіксаваным ціску $1{,}013 \cdot 10^5$ Па тэмпературы фазавых ператварэнняў вызначаюцца толькі прыродай індывідуальных злучэнняў, таму што ў дадзеным выпадку ў сістэме назіраецца нонварыянтная раўнавага $C = K - \Phi + 1$ (p — фіксаваны), тады як для фазавага пераходу індывідуальнага рэчыва $C = 1 - 2 + 1 = 0$.

У якасці прыкладу на рыс. 7.9.1 прыведзена тэрмаграма нітрату амонію NH_4NO_3. Паліморфныя пераходы $\alpha \to \beta$, $\beta \to \gamma$, $\gamma \to \delta$ і плаўленне нітрату амонію праяўляюцца ў выглядзе пляцовак (прыпынкаў тэмпературы) на крывых залежнасці $T = f(\tau)$, а таксама ўсплёскамі на крывых залежнасці $\Delta T = f(\tau)$.



Рыс. 7.9.1. Крывыя нагрэву (*I*) і ахаладжэння (*II*) NH_4NO_3, атрыманыя пры дапамозе простай (*1*) і дыферэнцыяльнай (*2*) тэрмапар.



Рыс. 7.9.2. Тэрмаграма крышталегідрату $BaCl_2 \times \times 2H_2O$:
1 — крывая нагрэву; *2* — дыферэнцыяльная крывая; *3* — крывая гравіметрыі.

Дэталёвае вывучэнне фазавых пераходаў нітрату амонію метадамі каларыметрыі дазволіла ўстанавіць паліморфныя пераходы ў крышталічным стане. У табл. 7.2 прадстаўлены даныя тэрмаграфічных і каларыметрычных даследаванняў, з якіх вынікае, што тэрмаграфічны метад менш адчувальны. Але і пры гэтым дыяграма (гл. рыс. 7.9.1) з адзначанымі на ёй тэмпературнымі эфек-

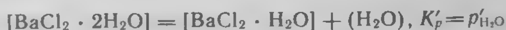
Табл. 7.2. **Фазавыя пераходы нітрату амонію**

Тып пераходу паміж фазамі	ΔH^0, кДж/моль	ΔS^0, Дж/моль·К	$T_{K=1}=\frac{\Delta H^0}{\Delta S^0}$	T, °C	
				каларыметрычная	тэрмаграфічная
$\alpha \to \beta$	1,707	5,590	578,30	305,15	301—305
$\alpha \to \gamma$	1,862	5,745	596	328,85	326—356
$\beta \to \gamma$	1,351	3,782	630,35	357,2	—
$\gamma \to \delta$	4,435	11,117	672	398,85	395—396
$\delta \to$ ж	6,401	14,477	725,75	442,6	440—442

тамі з'яўляецца пэўным пашпартам солі NH_4NO_3. Прыведзены прыклад паказвае, што прымяненне тэрмаграфічнага метаду для ідэнтыфікацыі індывідуальных злучэнняў у наш час у большасці выпадкаў стала абавязковым. Таксама і пры правядзенні сінтэзаў новых рэчываў вызначэнне іх тэрмічных уласцівасцей шляхам зняцця крывых нагрэву і ахаладжэння з'яўляецца важнай састаўной часткай даследавання і высока цэніцца спецыялістамі.

Ідэнтыфікацыя індывідуальных рэчываў метадам ДТА магчыма не толькі па тэмпературах нонварыянтных пераходаў тыпу полімарфізму і плаўлення. Многія монаварыянтныя ператварэнні, напрыклад выпарэнне або тэрмічная дысацыяцыя рэчываў з утварэннем газападобных прадуктаў пры фіксаваным знешнім ціску, таксама праяўляюцца на тэрмаграмах як нонварыянтныя працэсы.

Разгледзім тэрмаграму крышталегідрату хларыду барыю (рыс. 7.9.2). Яна атрымана пры ціску $p=1{,}013\cdot10^5$ Па, прычым узор рэчыва $BaCl_2\cdot2H_2O$ ў час доследу знаходзіўся ў адкрытай ампуле. Ціск дысацыяцыі $BaCl_2\cdot2H_2O$ ўяўляе сабой суму двух монаварыянтных працэсаў:



$$[BaCl_2\cdot2H_2O]=[BaCl_2\cdot H_2O]+(H_2O),\ K'_p=p'_{H_2O}$$

і

$$[BaCl_2\cdot H_2O]=[BaCl_2]+(H_2O),\ K''_p=p''_{H_2O},$$

якія характарызуюцца адпаведнымі велічынямі канстант раўнавагі:

$$p'_{H_2O}=10^{-\frac{\Delta H_1^0}{19,14\,T}+\frac{\Delta S_1^0}{19,14}},\quad p''_{H_2O}=10^{-\frac{\Delta H_2^0}{19,14\,T}+\frac{\Delta S_2^0}{19,14}}.$$

Другая малекула вады патрабуе для свайго адрыву большай энергіі, чым першая, г. зн. $\Delta H_2^0>\Delta H_1^0$. Значэнні ΔS^0

працэсаў, кожны з якіх суправаджаецца ўтварэннем 1 моля вадзяной пары, блізкія паміж сабой: $\Delta S_1^0 \approx \Delta S_2^0$. Гэта гаворыць аб тым, што ціскі дысацыяцыі па першай і другой ступенях павінны знаходзіцца ў суадносінах $p'_{H_2O} > p''_{H_2O}$.

Да той пары, пакуль ціск паветра $p_{пав}$ ($1{,}013 \cdot 10^5$ Па) перавышае ціск дысацыяцыі, г. зн. $p_{пав} > p'_{H_2O} > p''_{H_2O}$, працэс дысацыяцыі практычна не ідзе, бо адвод малекул вадзяной пары ад паверхні рэчыва ажыццяўляецца толькі за кошт маруднай дыфузіі іх праз паветраны слой. Пры дасягненні тэмпературы 383 К, пры якой ціск паветра становіцца роўным ціску вадзяной пары p'_{H_2O} (для першай ступені дысацыяцыі)

$$p_{пав} = p'_{H_2O} > p''_{H_2O},$$

узнікае эфект, падобны кіпенню, г. зн. дысацыяцыя па схеме

$$[BaCl_2 \cdot 2H_2O] = [BaCl_2 \cdot H_2O] + (H_2O)$$

працякае неабарачальна пры пастаяннай тэмпературы (пляцоўка 383 К на рыс. 7.9.2). У працэсе далейшага награвання ўтворанай фазы $BaCl_2 \cdot H_2O$ пры тэмпературы 443 К ціск p_{H_2O} для другой ступені дысацыяцыі

$$[BaCl_2 \cdot H_2O] = [BaCl_2] + (H_2O)$$

дасягае велічыні знешняга ціску $p_{пав}$:

$$p''_{H_2O} = p_{пав}.$$

У выніку гэтага дэгідратацыя завяршаецца неабарачальна (пляцоўка 443 К на рыс. 7.9.2). Кожнаму нонварыянтнаму этапу дысацыяцыі $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ адпавядае рэзкі эндатэрмічны ўсплёск дыферэнцыяльнай крывой.

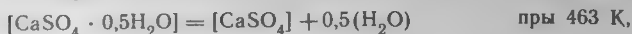
7.10. АНАЛІЗ МЕХАНІЧНЫХ СУМЕСЕЙ НЕКАЛЬКІХ РЭЧЫВАЎ

Калі даследуемы аб'ект уяўляе сабой механічную сумесь крышталёў двух або некалькіх рэчываў, то магчымы якасны і колькасны варыянты тэрмаграфічнага аналізу.

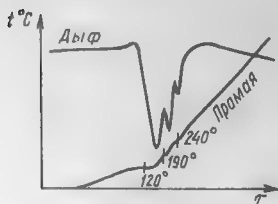
Якасны аналіз заключаецца ў вызначэнні тэмпературных спыненняў на крывых награвання або ахаладжэння, характэрных для кожнага індывідуальнага злучэння гэтай сумесі. Відавочна, што такая разнастайнасць тэрмічнага аналізу магчыма толькі пры адсутнасці хімічнага ўзае-

мадзеяння паміж фазамі сістэмы. У якасці прыкладу прывядзём тэрмаграму сумесі сульфату натрыю і гіпсу (рыс. 7.10.1). На гэтым графіку тэмпературы 393 і 463 К адпавядаюць працэсам дэгідратацыі гіпсу:

$$[CaSO_4 \cdot 2H_2O] = [CaSO_4 \cdot 0{,}5H_2O] + 1{,}5\,(H_2O) \quad \text{пры } 393 \text{ К},$$



$$[CaSO_4 \cdot 0{,}5H_2O] = [CaSO_4] + 0{,}5\,(H_2O) \quad \text{пры } 463 \text{ К},$$



Рыс.7.10.1. Крывая нагрэву (тэрмаграма) сумесі сульфату натрыю і гіпсу.

тэмпература 513 К адпавядае паліморфнаму ператварэнню сульфату натрыю.

Вызначыць састаў сумесей метадам аналізу тэрмаграм можна толькі ў тым выпадку, калі папярэдне атрыманы тэрмаграмы індывідуальных злучэнняў. У табл. 7.3 прыведзены характэрныя тэрмічныя эфекты некаторых мінералаў, якія даюць магчымасць выявіць гэтыя злучэнні ў сумесях з іншымі рэчывамі.

Больш складана вызначыць масы фаз у сумесях. Дапусцім, што механічная сумесь складаецца з двух рэчываў. Няхай першае з іх з масай m_1 будзе тэрмаактыўным (г. зн. у вымяраемым інтэрвале тэмператур мае фазавы пераход), а другое з масай m_2 — тэрмаінертным (у тым жа інтэрвале тэмператур пераходы адсутнічаюць). Няхай тэрмаактыўная фаза дае на крывой ДТА тэрмічны эфект, плошча якога S прапарцыянальная велічыні тэрмаактыўнай масы m_1:

$$S = A/\left(\frac{B}{M} + \frac{C}{m_1}\right), \qquad (7.13)$$

дзе A, B і C — некаторыя параметры механічнай сумесі і вымяральнай ячэйкі; M — сумарная маса, роўная $m_1 + m_2$.

Для чыстага тэрмаактыўнага кампанента, узятага ў колькасці M, і пры захаванні нязменнымі ўсіх параметраў, ураўненне (7.13) прыме выгляд

$$S^* = \frac{AM}{B+C}. \qquad (7.14)$$

Табл. 7.3. **Тэмпературы фазавых пераходаў некаторых мінералаў**

Мінерал	Формула	Тэмпература пераходу T, К	Від пераходу
Алюмініт	$Al_2(SO_4)(OH)_4$	373—428 453—473 1123—1163	Дэгідратацыя —»— Раскладанне і вылучэнне SO_3
Араганіт	$CaCO_3$	1183—1273 1173	Манатропнае ператварэнне Дысацыяцыя
Браўніт	Mn_2O_3	1183—1273	Неабарачальнае ператварэнне ў Mn_3O_4
Гаўсманіт	Mn_3O_4	1458—1498	Паліморфнае ператварэнне
Гідрамагнезіт	$Mg(OH)_2 \times 4MgCO_3 \cdot 4H_2O$	693—723 823 (экза) 823—873	Дэгідратацыя і раскладанне Утварэнне $MgCO_3$ Дысацыяцыя $MgCO_3$
Гідрааргіліт	$Al_2O_3 \cdot 3H_2O$	558—573	Дэгідратацыя
Даламіт	$CaMg(CO_3)_2$	1003—1013 1173	Распад даламіту і дысацыяцыя $MgCO_3$ Дысацыяцыя $CaCO_3$
Кварц	SiO_2	848	Паліморфнае ператварэнне
Ліманіт	$2Fe_2O_3 \cdot 3H_2O$	393—413	Дэгідратацыя
Мускавіт	$K_2O \cdot 3Al_2O_3 \times 6SiO_2 \cdot 2H_2O$	398 723—923 1123—1173	Страта гіграскапічнай вады Страта канстытуцыйнай вады Разбурэнне рашоткі
Піралюзіт	$MnO_2 \cdot xH_2O$	848—923 1228—1318 1453—1523	Утварэнне —»— Ператварэнне
Тальк	$3MgO \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O$	1123—1223	Дэгідратацыя

Тут S^* — плошча тэрмічнага эфекту на крывой ДТА для чыстага тэрмаактыўнага рэчыва з масай M.

Параўнаўшы ўраўненні (7.13) і (7.14), знаходзім

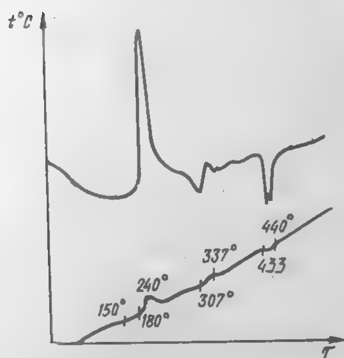
$$\frac{m_1}{m_2}=K\left(\frac{S}{S^*}\right)\left(1-\frac{S}{S^*}\right),$$

дзе K — некаторы абагульнены параметр механічнай сумесі. Гэты выраз дазваляе знайсці суадносіны тэрмаінертнага і тэрмаактыўнага кампанентаў сумесі ў залежнасці ад пляцовак тэрмічных эфектаў S і S^*.

Вядомы і іншыя суадносіны, якія звязваюць колькасць тэрмаактыўнага рэчыва з «амплітудай» тэрмічнага эфекту ΔT (максімальная рознасць тэмператур дыферэнцыяльнай тэрмапары), з тэмпературай піка (усплёску) дыферэнцыяльнай крывой і г. д.

У выпадку хімічнага ўзаемадзеяння паміж асобнымі кампанентамі сумесі фазавы аналіз ускладняецца або становіцца немагчымым. Для прыкладу на рыс. 7.10.2 прыведзена тэрмаграма сумесі $TlNO_3$ і KI, з якой відаць, што пры 453 К у гэтай сумесі адбываецца экзатэрмічная рэакцыя абмену

$$TlNO_3 + KI = TlI + KNO_3,$$



Рыс. 7.10.2. Тэрмаграма сумесі нітрату талію і ёдыду калію.

у выніку якой тэмпература павышаецца з 453 да 513 К. Пры далейшым павышэнні тэмпературы назіраюцца тэрмічныя эфекты — плаўленне нанова ўтвораных рэчываў: азотнакіслага калію (580 К) і ёдзістага талію (706 К).

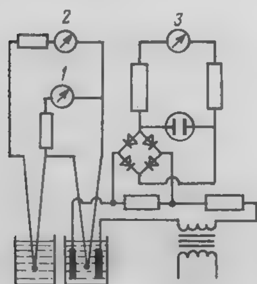
Па даных табліц, тэмпература плаўлення KNO_3 роўна 610 К, а TlI — 713 К. Разыходжанне значэнняў з атрыманымі ў эксперыменце тлумачыцца частковай узаемнай раствaральнасцю рэчываў. Эфекты, якія адпавядаюць плаўленню чыстых крышталёў KNO_3 (610 К) і TlI (713 К), праяўляюцца на крывой ДТА ў выглядзе невялікіх усплёскаў. Відавочна, што правядзенне фазавага аналізу па атрыманай тэрмаграме выклікае цяжкасці, хаця тэрмагра-

ма і ўяўляе каштоўнасць як характарыстыка хімічнага ўзаемадзеяння паміж зыходнымі кампанентамі.

7.11. ВЫВУЧЭННЕ ПРАЦЭСАЎ ХІМІЧНАГА ЎЗАЕМАДЗЕЯННЯ

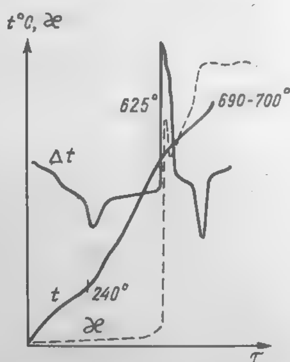
Рэакцыю паміж $TlNO_3$ і KI можна разглядаць як прыклад выкарыстання метаду ДТА для вывучэння працэсу хімічнага ўзаемадзеяння цвёрдых і расплаўленых рэчываў. Паколькі працэсы, што адбываюцца ў цвёрдых рэчывах, цікавыя з пункту гледжання хімічнай прыроды, магчымасць прымянення для іх вывучэння метаду ДТА прадстаўляе навуковы і практычны інтарэс.

Для даследавання працэсаў фізіка-хімічных узаемадзеянняў паміж кандэнсаванымі фазамі разам з метадамі ДТА выкарыстоўваюць метад вызначэння электрычнай праводнасці (кандуктаметрыя), рэнтгенафазавы аналіз і інш. Самая простая схема ўстаноўкі, якая дазваляе адначасова вымяраць тэрмічныя эфекты і электрычную праводнасць $\varkappa$ асяроддзя, паказана на рыс. 7.11.1, а вынікі гэтага вымярэння — на рыс. 7.11.2 на прыкладзе ўзаемадзеяння ў сумесі $BaCl_2$ і Na_2SO_4. На крывой нагрэву



Рыс. 7.11.1. Схема ўстаноўкі для адначасовага вымярэння тэрмічных эфектаў і электраправоднасці:

1 — гальванометр для запісу тэмпературы; *2* — гальванометр для запісу рознасці тэмператур; *3* — гальванометр для запісу электраправоднасці.



Рыс. 7.11.2. Адначасовы запіс крывых нагрэву і электраправоднасці ў сумесі $BaCl_2$ і Na_2SO_4.

відаць два эндатэрмічныя эфекты: пры 513 K — паліморфны пераход Na_2SO_4, пры 963—973 K — плаўленне сумесі і адзін экзатэрмічны эфект, які адпавядае рэакцыі абмену пры 898 K:

$$BaCl_2 + Na_2SO_4 - 42\ кДж = BaSO_4 + 2NaCl.$$

Крывая электрычнай праводнасці, нанесеная пункцірам на рыс. 7.11.2, мае два рэзкія выгіны ўверх. Першы пад'ём назіраецца пры 898 K і тлумачыцца ўтварэннем расплаву за кошт цеплаты, што выдзяляецца пры рэакцыі абмену. Пасля завяршэння рэакцыі цеплата рассейваецца, пачынаецца крышталізацыя і электрычная праводнасць падае. Аднак дастаткова невялікага павышэння тэмпературы, і дасягаецца тэмпература плаўлення нанава ўтворанай сумесі рэчываў, роўная 963—973 K, што прыводзіць да другога пад'ёму электрычнай праводнасці, якая пры далейшым павышэнні тэмпературы дасягае некаторай мяжы.

Прыведзены прыклад сведчыць аб карыснасці кандуктаметрычнага аналізу працэсаў, якія адбываюцца ў сістэмах узаемадзейных мас, пры гэтым палiморфныя пераходы крышталёў не рэгіструюцца, а працэсы плаўлення праяўляюцца ў залежнасці ад іх прыроды.

Важную інфармацыю дае і рэнтгенафазавы аналіз зыходных крышталічных форм і прадуктаў, атрыманых у выніку прагрэву. Карыстаючыся гэтым метадам, можна рэгістраваць адрозненні крышталічных структур як аднаго і таго ж рэчыва (полімарфізм), так і розных рэчываў складанай сістэмы.

Калі ў суме крышталічных рэчываў прысутнічаюць ці ўтвараюцца злучэнні, якія пры награванні раскладаюцца з выдзяленнем газападобных прадуктаў (гідраксіды, аксалаты, нітраты, сульфіты, крышталегідраты, аміякаты, карбанаты і інш.), выкарыстоўваюць *валюмаметрычны фазавы аналіз.* Ён заключаецца ў вызначэнні аб'ёму і хімічнай прыроды выдзеленых газаў,што дазваляе ўдакладніць хімічны састаў фаз і знайсці масу адпаведнай фазы.

Няхай, напрыклад, устаноўлена, што ў выніку тэрмічнай дысацыяцыі ўтварыўся крышталічны CaO і выдзеліўся CO_2, аб'ём якога пасля прывядзення да нармальных умоў аказаўся роўным 10^{-4} м^3. Ведаючы, што 1 моль газу пры гэтых умовах займае $22{,}4 \cdot 10^{-3}$ м^3, знаходзім, што аб'ёму 10^{-4} м^3 адпавядае $4{,}46 \cdot 10^{-6}$ кмоль CO_2. Згодна са стэхіяметрыяй ураўнення рэакцыі

$$[CaCO_3] = [CaO] + (CO_2),$$

такі ж лік моляў $CaCO_3$ утрымлівала зыходная крышталічная сумесь, г. зн. $0{,}446 \cdot 10^{-3}$ кг $CaCO_3$.

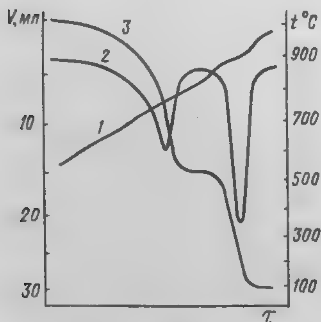
Для адначасовага вымярэння пры награванні тэрмічных эфектаў і аб'ёму выдзяляемых газаў выкарыстоўваюць спецыяльныя газавыя бюрэткі, у тым ліку і аўтама-

тычныя. На рыс. 7.11.3 прыведзена тэрмаграма даламіту $CaCO_3 \cdot MgCO_3$, пры награванні якога спачатку раскладаецца $MgCO_3$ (пры тэмпературы прыблізна 1023 K), а пры больш высокай тэмпературы (каля 1173 K) — $CaCO_3$. Па крывой газавыдзялення вызначаюць аб'ём выдзяляемага газу і разлічваюць колькасць карбанатаў, якія ўваходзяць у злучэнне (даламіт).

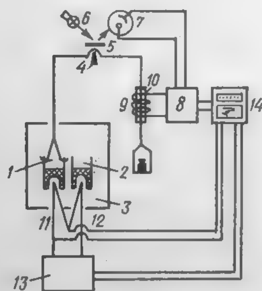
Страту масы рэчывам у працэсе яго награвання вызначаюць *метадам тэрмагравіметрыі*. Адрозніваюць статычную *(ізатэрмічную)* і дынамічную *(політэрмічную)* разнавіднасці тэрмагравіметрыі.

Статычны варыянт дазваляе атрымаць графік залежнасці страты масы ад часу. Аб'ектамі даследавання могуць быць рэчывы, якія пры нагрэве або пераходзяць у пару, або раскладаюцца з утварэннем лятучых прадуктаў (гл. апісанне валюмаметрыі).

Калі здымаць крывыя страты масы пры некалькіх пастаянных тэмпературах, то можна ўстанавіць наяўнасць некаторых рэчываў і вызначыць іх масу ў сумесі. Няхай, напрыклад, сумесь утрымлівае $Al_2O_3 + CaCO_3$. Дапусцім, што страта масы за кошт пераходу ў газавую фазу CO_2 роўна $0{,}44 \cdot 10^{-3}$ кг. Гэта складае $0{,}01 \cdot 10^{-3}$ кмоль CO_2,



Рыс. 7.11.3. Тэрмаграма і валюмаграма раскладання $CaCO_3 \times \times MgCO_3$ пры награванні:
1 — крывая нагрэву; *2* — дыферэнцыяльная крывая; *3* — крывая газавыдзялення.



Рыс. 7.11.4. Схема тэрмагравіметрычнай устаноўкі:
1 — ампула з узорам рэчыва; *2* — ампула са стандартам; *3* — награвальнае устройства; *4* — устройства для рэгістрацыі змянення вагі; *5* — люстэрка; *6* — светлавы прамень; *7* — фотаэлемент або фотапамнажальнік; *8* — узмацняльнік фотатоку; *9* — катушка; *10* — жалезны стрыжань для кампенсацыі змянення вагі ўзору рэчыва *1*; *11, 12* — дыферэнцыяльная тэрмапара (з іх *11* — прамая); *13* — фотаўзмацняльнік дыферэнцыяльнай тэрмаэлектрарухаючай сілы; *14* — двухкаардынатны шматкропкавы самапісец.

або столькі ж $CaCO_3$ у зыходнай сумесі, або ў пераліку на масу $0{,}01 \cdot 10^{-3} \cdot 100 = 10^{-3}$ кг $CaCO_3$.

Пры дынамічным варыянце тэрмагравіметрыі праводзяць бесперапыннае вымярэнне страты масы рэчыва ў працэсе яго нагрэву. Паколькі пры кожнай тэмпературы раўнаважны стан (як у статычным варыянце) не дасягаецца, атрыманыя крывыя залежнасці страта масы — тэмпература характарызуюць нераўнаважны стан. Тым не менш па іх можна меркаваць аб хімічных ператварэннях пры раскладанні,аб ліку і саставе прамежных фаз і г. д.

Разнавіднасцю політэрмічнага варыянту тэрмагравіметрыі з'яўляецца *дэрыватны гравіметрычны метад*. Сутнасць яго ў тым, што запісваюць не саму крывую страты масы (падобную крывой нагрэву ў тэрмаграфіі), а вытворную ад яе, якая паказвае скорасць змянення масы рэчыва пры награванні (аналагічна крывым ДТА). Як правіла, палітэрму і яе вытворную, а таксама крывыя ДТА рэгіструюць адначасова, што дазваляе атрымаць вялікі аб'ём інфармацыі аб хімічных ператварэннях у вывучаемай сістэме. Прыборы, з дапамогай якіх робяць такі аналіз, называюць *дэрыватографамі*.

Спрошчаная схема тэрмагравіметрычнай устаноўкі прыведзена на рыс. 7.11.4.

7.12. ПАБУДОВА ДЫЯГРАМ ПЛАЎКАСЦІ МЕТАДАМ ДТА

Акрамя зняцця крывых нагрэву і ахаладжэння асобных рэчываў і сумесей, метад ДТА ў камбінацыі з хімічным, рэнтгенаструктурным і іншымі дазваляе будаваць дыяграмы ўласцівасць — састаў двух- і многакампанентных сістэм.

У якасці прыкладу разгледзім двухкампанентную сістэму $CsCl$ — $CuCl$. Для яе даследавання былі прыгатаваны сумесі зыходных кампанентаў, састаў якіх прадстаўлены ў першым слупку табл. 7.4. Гэтыя саставы былі папярэдне праплаўлены так, каб паміж кампанентамі ажыццявіліся ўсе магчымыя ўзаемадзеянні. Затым для кожнага саставу зняты крывыя нагрэву ці ахаладжэння і вызначаны тэрмічныя эфекты, прыведзеныя ў наступных слупках табліцы. Значэнні тэрмічных эфектаў нанесены на графік залежнасці тэмпература эфекту — састаў, у выніку чаго атрымана дыяграма (рыс. 7.12.1). Аналіз дыяграмы прыводзіць да наступных вывадаў:

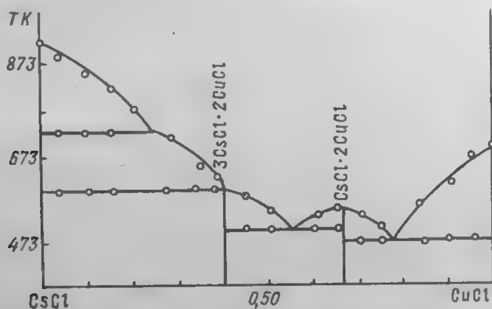
1. Хларыд цэзію ў цвёрдым стане існуе ў дзвюх крышталічных формах: высокатэмпературнай — α і нізкатэмпе-

Табл. 7.4. **Тэрмічныя эфекты ў сістэме CsCl—CuCl**

CuCl, мол. %	Тэмпература, К				Фазы ў сістэме
	пачатак крышталізацыі	CsCl+расплаў 3CsCl·2CuCl	эўтэктыка	паліморфнае ператварэнне CsCl	
0	912	—	—	723	[CsCl] α ⇄ β
5	891	593	—	725	[α—CsCl]+расплаў
10	868	595	—	722	»
20	814	593	—	—	»
30	701	591	—	—	[β—CsCl]+расплаў
35	645	593	—	—	»
40	621	591	—	—	»
45	571	—	507	—	[3CsCl·2CuCl]++расплаў
50	549	—	509	—	»
55	—	—	508	—	[3CsCl·2CuCl++CsCl·2CuCl]
60	533	—	508	—	[CsCl·2CuCl]++расплаў
65	542	—	—	—	»
67,6	547	—	—	—	»
70	541	—	491	—	»
75	521	—	488	—	»
80	541	—	489	—	[CuCl]+ расплаў
90	623	—	487	—	»
100	695	—	—	—	[CuCl]={CuCl}

ратурнай — β. Пераход α⇄β ажыццяўляецца пры 723 К.

2. Кампаненты пры ўзаемадзеянні ўтвараюць у крышталічных фазах два індывідуальныя злучэнні, адно з якіх мае састаў 3CsCl · 2CuCl з тэмпературай раскладання



Рыс. 7.12.1. Дыяграма плаўкасці сістэмы CsCl—CuCl.

593 К, другое — $CsCl \cdot 2CuCl$ з тэмпературай плаўлення 547 К.

3. Мінімальныя тэмпературы зацвердзявання (эўтэктыкі) у сістэме 508 К (55 % $CuCl$) і 448 К (77 % $CuCl$). Тэмпературы плаўлення для $CsCl$ — 912 К, $CuCl$ — 695 К.

Глава 8. ЗАКОНЫ РАУЛЯ

Крыяскапічны закон. Эбуліяскапічны і тонаскапічны законы. Рэктыфікацыя і дыстыляцыя.

8.1. КРЫЯСКАПІЧНЫ ЗАКОН

З ураўнення Шрэдэра — Ле Шатэлье (7.12) і віду дыяграмы плаўкасці з адной эўтэктыкай (гл. рыс. 7.6.2) вынікае, што паміж канцэнтрацыяй раствору N_A і паніжэннем тэмпературы яго зацвердзявання $\Delta T = T_{пл(A)} - T$ існуе колькасная ўзаемасувязь

$$\ln N_A = \frac{\Delta H^0_{пл\,(A)}}{R}\left[\frac{T - T_{пл\,(A)}}{T T_{пл\,(A)}}\right] = -\frac{\Delta H^0_{пл\,(A)}}{R}\,\frac{\Delta T}{T T_{пл\,(A)}}, \qquad (8.1)$$

дзе $\Delta H^0_{пл\,(A)}$ — цеплата плаўлення растваральніка; $T_{пл\,(A)}$ — тэмпература плаўлення растваральніка. Формула (8.1) з'яўляецца строгай у вобласці вельмі разбаўленага раствору кампанента B, бо толькі такі раствор паводзіць сябе як ідэальны. Для яго справядліва ўмова $N_B = (1 - N_A) \ll 1$ або $N_A = (1 - N_B) \to 1$. У дадзеным выпадку велічыня ΔT вельмі малая і значэнні T і $T_{пл\,(A)}$ блізкія паміж сабой. Гэта азначае, што ў назоўніку дробу ўраўнення (8.1) здабытак тэмпературы можа быць заменены квадратам тэмпературы плаўлення кампанента $A: TT_{пл\,(A)} \approx T^2_{пл\,(A)}$ і ўраўненне (8.1) можна запісаць наступным чынам:

$$\ln (1 - N_B) = -\frac{\Delta H^0_{пл\,(A)}}{R}\,\frac{\Delta T}{T^2_{пл\,(A)}}, \qquad (8.2)$$

Ва ўраўненні (8.2) па ўмове $N_B \ll 1$, у такім выпадку левая частка ўраўнення можа быць раскладзена ў рад Макларэна, вядомага з курса матэматыкі, і з дастатковай ступенню дакладнасці вызначаецца першым членам гэтага рада. Так, функцыю $\ln (1 - x)$ можна ўявіць у выглядзе рада $\ln (1 - x) = x - \frac{x^2}{2} + \frac{x^3}{3} - \frac{x^4}{4} + \ldots$, вобласць прымяні-

масці якога вызначаецца ўмовай $-1<x\leqslant 1$. Такім чынам,

$$\ln(1-N_B)\approx -N_B. \tag{8.3}$$

Падставіўшы выраз (8.3) у (8.2), атрымаем

$$N_B=\frac{\Delta H^0_{\text{пл }(A)}}{R}\,\frac{\Delta T}{T^2_{\text{пл }(A)}}$$

або

$$\Delta T=\left(\frac{RT^2_{\text{пл }(A)}}{\Delta H^0_{\text{пл }(A)}}\right)N_B. \tag{8.4}$$

Паколькі выраз у дужках — велічыня пастаянная для кожнага растваральніка, яе называюць *крыяскапічнай пастаяннай* $E'_{\text{кр}}$, г. зн.

$$\Delta T=E'_{\text{кр}}N_B. \tag{8.5}$$

Ураўненне (8.5) з'яўляецца матэматычным выразам *крыяскапічнага закону Рауля*, які фармулюецца наступным чынам: *для разбаўленых раствораў паніжэнне тэмпературы замярзання ў параўнанні з чыстым растваральнікам прама прапарцыянальна малярнай долі растворанага рэчыва*. На гэтым законе заснаваны крыяскапічны метад вызначэння малекулярнай масы рэчываў у растворах.

Зробім некаторыя пераўтварэнні ў выразе (8.4). Па азначэнні

$$N_B=\frac{n_B}{n_A+n_B},$$

дзе n — лік моляў адпаведнага кампанента ў растворы.

Паколькі, па ўмове, раствор разбаўлены, справядлівым будзе судачыненне $n_B\ll n_A$, тады

$$N_B\approx\frac{n_B}{n_A}=\frac{m_B}{M_B n_A}, \tag{8.6}$$

дзе m_B — маса растворанага рэчыва; M_B — яго малекулярная маса.

Выкарыстаўшы выразы (8.5) і (8.6), атрымаем

$$M_B=E'_{\text{кр}}\frac{m_B}{n_A\Delta T}=E_{\text{кр}}\frac{m_B}{\Delta T},$$

г. зн. малекулярная маса рэчыва ў разбаўленым растворы адваротна прапарцыянальна велічыні паніжэння тэмпера-

туры замярзання раствору ΔT. Такім чынам, ведаючы для кожнага растваральніка велічыню $E_{кр}$, задаўшы m_B, эксперыментальна вызначыўшы велічыню ΔT у прыборы (крыяскопе), знаходзяць M раствoранага рэчыва.

Раней ужо адзначалася (гл. главу 7), што, акрамя тэрмічнага аналізу, у якім ператварэнні ў сістэмах рознай складанасці звязваюць толькі з тэмпературай, існуюць іншыя варыянты фізіка-хімічнага аналізу, у прыватнасці *тэнзіметрычны аналіз*. У ім у якасці асноўных параметраў, якія залежаць ад саставу сістэмы, выступаюць або ціск насычанай пары (пры $T=\text{const}$), або тэмпература кіпення раствору (пры $p=\text{const}$). Нагадаем, што тэмпературай кіпення называюць такую тэмпературу, пры якой ціск насычанай пары роўны знешняму ціску. Калі знешні ціск роўны 1013 гПа, то тэмпературу кіпення называюць *нармальным пунктам кіпення* ($T_{нпк}$).

8.2. ЭБУЛІЯСКАПІЧНЫ ЗАКОН

Калі ёсць разбаўлены (ідэальны) ненасычаны раствор цяжкалятучага рэчыва B у вадкім лёгкалятучым растваральніку A, то ўмова разбаўленасці дазваляе разглядаць такую сістэму як ідэальную. Насычаная пара над гэтым растворам па ўмове складаецца толькі з часціц сорту A, таму раўнавага выпарэння можа быць запісана $\{A+B\}=(A)$ або $\{A\}_B=(A)$. Канстанта гэтай раўнавагі і асноўнае ўраўненне тэрмадынамікі прымуць выгляд

$$K'=\frac{p_A}{N_A}$$

і

$$-RT_2\ln\frac{p_A}{N_A}=\Delta H_A^0-T_2\Delta S_A^0. \qquad (8.7)$$

Пры бясконцым развядзенні $N_A\to 1$, г. зн. для раўнавагі выпарэння чыстага растваральніка A, маем

$$\begin{gathered}\{A\}=(A), \qquad K''=p_A^0\\ -RT_1\ln p_A^0=\Delta H^0-T_1\Delta S^0.\end{gathered} \qquad (8.8)$$

Умова $p_A=p_A^0$ (p_A — ціск над растворам; p_A^0 — ціск над чыстым растваральнікам) дасягаецца, калі раўнавагі (8.7) і (8.8) устанаўліваюцца пры дзвюх розных тэмпературах, прычым $T_2>T_1$. Калі з другога ўраўнення вылічым першае, атрымаем

$$\ln \frac{p_A^0}{p_A} + \ln N_A = \frac{\Delta H_A^0}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right),$$

а пры ўмове $p_A^0 = p_A$

$$\ln N_A = \frac{\Delta H_A^0}{R}\left(\frac{T_1 - T_2}{T_2 T_1}\right). \quad (8.9)$$

Гэта і ёсць ураўненне, якое звязвае тэмпературы кіпення раствору (T_2) і растваральніка (T_1) з саставам дадзенага раствору. Аналізуючы ўраўненне (8.9), варта памятаць, што, па ўмове задачы, быў узяты ідэальны разбаўлены раствор, г. зн. малярная доля растворанага рэчыва $N_B \ll 1$. Адсюль, выкарыстаўшы суадносіны (8.3) і (8.9), знаходзім

$$N_B = \frac{\Delta H_A^0}{R}\left(\frac{T_1 - T_2}{T_2 T_1}\right) = \frac{\Delta H_A^0}{R}\frac{\Delta T}{T^2}.$$

Паколькі раствор разбаўлены, тэмпература яго кіпення павінна быць блізкай да тэмпературы кіпення чыстага растваральніка, г. зн. $T_1 T_2 = T^2$, адкуль

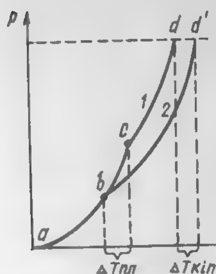
$$\Delta T_{\text{кіп}} = \frac{RT^2}{\Delta H_A^0} N_B = \left[\frac{RT_{\text{кіп}}^2}{\Delta H_{\text{вып}(A)}^0}\right] N_B = E_{\text{эб}} \frac{m_B}{M_B}, \quad (8.10)$$

дзе $E_{\text{эб}}$ — *эбуліяскапічная пастаянная.* Гэта азначае, што *павышэнне тэмпературы кіпення ΔT раствору ў параўнанні з чыстым растваральнікам прама прапарцыянальна малярнай долі раствоpанага рэчыва N_B* — так фармулюецца *эбуліяскапічны закон Рауля* і такі яго матэматычны выраз.

Ураўненне (8.10), падобна ўраўненню (8.4), выкарыстоўваецца для вызначэння малекулярнай масы растворaных рэчываў. Вызначыўшы эксперыментальнае значэнне ΔT для даследуемага раствору і знайшоўшы па табліцах або разлічыўшы велічыню $E_{\text{эб}}$, можна ўстанавіць малекулярную масу раствоpанага рэчыва. Метад вызначэння малекулярнай масы рэчыва ў растворы, заснаваны на павышэнні тэмпературы кіпення, называюць *эбуліяскапіяй*, а прыбор для падобнага даследавання — эбуліяскопам.

Пры параўнанні крыяскапічнага (8.4) і эбуліяскапічнага (8.10) законаў Рауля падабенства паміж імі становіцца відавочным, хоць значэнні ΔT у гэтых двух ураўненнях маюць розныя знакі. Гэта падабенства становіцца

больш зразумелым пры аналізе графічнай залежнасці $p=f(T)$ для растваральніка і раствору (рыс. 8.2.1). З рысунка відаць, што ўмове паніжэння ціску пары раствору ў параўнанні з чыстым растваральнікам цалкам адпавя-



Рыс. 8.2.1. Залежнасць $p=f(T)$ для растваральніка A і раствора $\{A+B\}$:
a, b, c — наяўнасць у сістэме індывідуальных крышталёў растваральніка; c, d — чысты растваральнік N_A у вадкім стане; b, d' — вадкі раствор.

даюць вывады аб павышэнні тэмпературы кіпення і паніжэнні тэмпературы зацвердзявання раствору ў параўнанні з чыстым растваральнікам.

8.3. ТОНАСКАПІЧНЫ ЗАКОН

Увесь прыведзены вышэй матэрыял паказвае, што паміж паніжэннем тэмпературы плаўлення (пры павышэнні тэмпературы кіпення) раствору і канцэнтрацыяй цяжкалятучага кампанента існуе простая лінейная залежнасць, якая атрымала назву крыяскапічнага і эбуліяскапічнага законаў Рауля. У якасці вываду адзначалася, што пры роўнай тэмпературы ціск пары над такім растворам павінен быць меншым за ціск пары над чыстым растваральнікам. Гэта ізатэрмічнае паніжэнне ціску насычанай пары над растворам можа быць улічана колькасна.

Для гэтай мэты разгледзім ідэальную двухкампанентную сістэму з неабмежаванай растваральнасцю як у вадкай, так і ў газавай фазах. Раўнавага выпарэння ў такой сістэме можа быць запісана ў выглядзе двух незалежных ураўненняў і адпаведных ім канстант:

$$\{A+B\}=(A), \qquad K'=\frac{p_A}{N_A},$$
$$\{A+B\}=(B), \qquad K''=\frac{p_B}{N_B}. \tag{8.11}$$

Прааналізуем раўнавагу пры ўмове $T=\text{const}$ і пераменным саставе раствору. Гэта азначае, што пры любых

суадносінах змешвання кампанентаў A і B велічыні канстант раўнавагі K' і K'' у (8.11) павінны заставацца нязменнымі. Складзём два незалежныя ўраўненні для раствораў двух розных саставаў, але пры адной і той жа тэмпературы. Няхай першы раствор характарызуецца саставам $N_A=1$ (г. зн. уяўляе сабой чысты растваральнік A) і канстантай раўнавагі

$$K'=p_A^0, \tag{8.12}$$

дзе p_A^0 — ціск насычанай пары чыстага растваральніка, а другі раствор — саставам $N_A<1$ і канстантай раўнавагі

$$K'=\frac{p_A}{N_A}. \tag{8.13}$$

Паколькі выразы (8.12) і (8.13) адносяцца да адной тэмпературы, то

$$p_A^0=\frac{p_A}{N_A}. \tag{8.14}$$

Дакладна таксама для парцыяльнага ціску кампанента B у гэтай сістэме можна вывесці судачыненне

$$p_B^0=\frac{p_B}{N_B}. \tag{8.15}$$

Ураўненні (8.14) і (8.15) з'яўляюцца матэматычным выразам *тонаскапічнага закону Рауля*, які можна сфармуляваць так: ***ціск насычанай пары кожнага з кампанентаў ідэальнага раствору прама прапарцыянальны малярнай долі гэтага кампанента ў растворы.***

Вылічым велічыню паніжэння парцыяльнага ціску пары кожнага кампанента ў залежнасці ад утрымання ў растворы другога кампанента. Для гэтага зробім наступныя пераўтварэнні:

$$p_A^0-p_A=\Delta p_A=p_A^0(1-N_A).$$

Выкарыстаўшы ўмову $N_A+N_B=1$, знаходзім, што для кампанента A ў растворы $\Delta p_A=p_A^0 N_B$, а для кампанента B — $\Delta p_B=p_B^0 N_A$. Такім чынам, ***паніжэнне парцыяльнага ціску насычанай пары кожнага з кампанентаў ідэальнага раствору прапарцыянальна малярнай долі другога***

кампанента — такая іншая форма запісу тонаскапічнага закону Рауля.

Паколькі тонаскапічны закон Рауля фармулюецца для ўмовы пастаянства тэмпературы, для яго графічнага адлюстравання варта выбраць дыяграму залежнасці $p=f(N)$, як паказана на рыс. 8.3.1. Тут прамыя нахіленыя лініі, якія злучаюць пункты p_A^0 і p_B^0 з пачаткам каардынат, графічна адлюстроўваюць лінейныя залежнасці (8.14) і (8.15).

Для ідэальных газаў і іх сумесей справядлівы *закон Дальтона: агульны ціск ідэальнай газавай сумесі роўны суме парцыяльных ціскаў кампанентаў, якія ўтвараюць сумесь.* Матэматычна гэты закон выражаецца

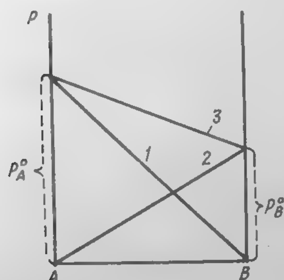
$$p_{\text{аг}}=\sum p_i,$$

дзе $\sum$ — падсумоўванне.

Значыць, у разглядаемай двухкампанентнай сістэме A — B агульны ціск насычанай пары над вадкім растворам выражаецца сумай

$$p_{\text{аг}}=p_A+p_B=p_A^0N_A+p_B^0N_B=(p_A^0-p_B^0)N_A+p_B^0, \quad (8.16)$$

якая таксама з'яўляецца лінейнай функцыяй саставу раствору. Такім чынам, на рыс. 8.3.1 агульны ціск таксама адлюстроўваецца прамой лініяй, якая злучае пункты p_A^0 і p_B^0.



Рыс. 8.3.1. Залежнасць парцыяльных і агульнага ціскаў ад саставу раствору пры пастаяннай тэмпературы (тонаскапічны закон Рауля):
1 — $p_A^0N_A$; *2* — $p_B^0N_B$; *3* — $p_{\text{аг}}=p_AN_A+p_BN_B$.

Аднак кандэнсаваныя (вадкія, цвёрдыя) сістэмы ў адрозненне ад газавых раствораў рэдка паводзяць сябе як ідэальныя. Часцей за ўсё з-за ўзаемадзеяння блізка размешчаных часціц у іх умовы ідэальнасці не рэалізуюцца, г. зн. справядліва ўмова ўтварэння рэальных раствораў $\Delta H^0 \neq 0$ і $\Delta V \neq 0$.

У выпадку, калі кампаненты раствору A і B пры змешванні не ўтвараюць хімічных злучэнняў, здольных пераходзіць у пару, назіраецца адмоўнае адхіленне ад закону Рауля, г. зн. фактычны ціск пары ў сістэме ніжэй патрэбнага па ўмове ўраўнення (8.16).

Няхай у растворы кампаненты A і B экзатэрмічна ўзаемадзейнічаюць, утвараючы хімічнае злучэнне A_mB_n (m і n выбіраюцца так, каб $m+n=1$):

$$m\{A\}+n\{B\}=\{A_mB_n\}, \quad \Delta H^0<0.$$

У гэтым выпадку фармальная або аналітычная малярная доля кампанента A (іншым разам яе называюць брутамалярнай доляй $\overline{N}_A$) будзе звязана з сапраўднымі значэннямі N_i кожнага з індывідуальных рэчываў у растворы наступным чынам:

$$\overline{N}_A=N_A+mN_{A_mB_n}. \tag{8.17}$$

Для кампанента B аналагічны разлік прыводзіць да вынікаў

$$\overline{N}_B=N_B+nN_{A_mB_n}. \tag{8.18}$$

Калі падставіць ураўненні (8.17) і (8.18) у (8.16), то атрымаем выраз

$$p_{\text{аг}}=p_A^0N_A+p_B^0N_B=p_A^0N_A+p_B^0N_B+[mp_A^0+np_B^0]N_{A_mB_n},$$

які застанецца лінейнай функцыяй саставу толькі тады, калі ціск пары злучэння A_mB_n роўны каэфіцыенту перад $N_{A_mB_n}$, г. зн.

$$p_{A_mB_n}=mp_A^0+np_B^0,$$

пры ўмове, што максімальнае значэнне $N_{A_mB_n}=\frac{1}{m+n}$.

На самой справе ціск можа быць любым і, у прыватнасці, блізкім да нуля. У такім выпадку справядлівай будзе няроўнасць

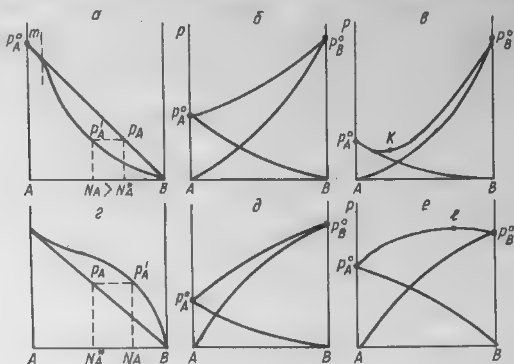
$$p_{A_mB_n}<(mp_A^0+np_B^0),$$

і выраз для фактычнага агульнага ціску ў сістэме

$$p_{\text{аг}}=p_A^0N_A+p_B^0N_B$$

дасць меншае значэнне, чым патрабуемае па ўмове ідэаль-

насці. Пры гэтым назіраецца адмоўнае адхіленне ад закону Рауля, адлюстраванае графічна на рыс. 8.3.2. На ўчастку m рэальная крывая зліваецца з ідэальнай. Тут канцэнтрацыя кампанента B вельмі малая, таму раствор па-



Рыс. 8.3.2. Характар дыяграм $p=f(N)$ з адмоўным (*а, б, в*) і дадатным (*г, д, е*) адхіленнямі ад закону Рауля.

водзіць сябе як ідэальны. Насупраць, у вобласці, багатай кампанентам B, адхіленне ад умовы ідэальнасці найбольшае. Гэта адхіленне можа быць такім істотным, што на крывой агульнага ціску ўтвараецца мінімум. Пункт мінімуму K называецца *азеатропным* і прыметны тым, што ў ім вадкасць і пара маюць аднолькавы састаў. Такі раствор кіпіць як індывідуальнае хімічнае злучэнне.

Адхіленне ад закону Рауля можа быць дадатным. Умовамі такога адхілення служаць утварэнне лятучага двайнога злучэння ў двухкампанентным растворы, г. зн.

$$p_{A_mB_n} > (mp_A^0 + np_B^0),$$

эндатэрмічны эфект утварэння раствору і асацыяцыя кампанентаў раствору.

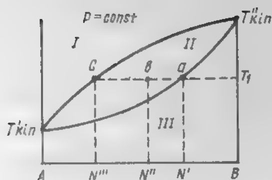
Калі ціск пары кампанентаў не вельмі адрозніваецца паміж сабой, то пры дадатным адхіленні ад закону Рауля сумарны ціск пары можа праходзіць праз максімум (пункт l). Гэты пункт таксама азеатропны, такі раствор кіпіць, не змяняючы свайго саставу, як індывідуальнае хімічнае злучэнне. У некаторых выпадках максімум ціску пары сапраўды звязаны з утварэннем у газавай фазе двайнога злучэння.

Аднак зусім неабавязкова, каб кампаненты A і B злучаліся ў малекулы A_mB_n або ўтваралі палімеры тыпу A_m і B_n. Найбольш агульным для раствораў з'яўляецца толькі імкненне да такіх відаў узаемадзеяння (некаторае лішкавае прыцяжэнне або адштурхванне паміж часціцамі), якія выклікаюць эфекты адхілення сістэм вадкасць — пара ад закону Рауля.

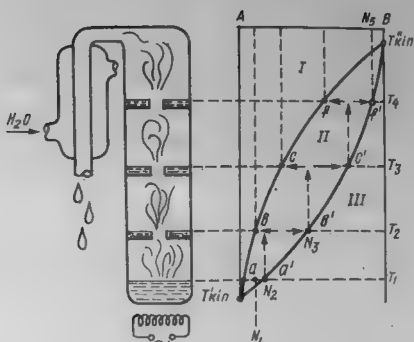
8.4. РЭКТЫФІКАЦЫЯ І ДЫСТЫЛЯЦЫЯ

Акрамя выпадкаў утварэння азеатропаў, выпарэнне з раствораў працякае такім чынам, што раўнаважная пара пераважна ўзбагачаецца найбольш лёгкалятучым кампанентам раствору. У выніку вадкая фаза ў працэсе адгонкі лёгкалятучай фракцыі ўсё больш узбагачаецца цяжкалятучым кампанентам. Працэс такога пераразмеркавання кампанентаў паміж вадкай і газавай фазамі і, як следства гэтага, раздзяленне зыходнага раствору на часткі з лішкам першага і другога кампанентаў называецца *рэктыфікацыяй.* Мнагакратна паўтораны гэты працэс дазваляе практычна цалкам раздзяліць кампаненты, нават калі яны маюць блізкія тэмпературы кіпення. Раздзяленне выпарэннем лёгкалятучага растваральніка і малалятучага раствoранага рэчыва (напрыклад, вадкага раствору хларыду натрыю) называецца *дыстыляцыяй.*

Для разумення сутнасці працэсу рэктыфікацыі разгледзім рыс. 8.4.1, на якім прадстаўлена дыяграма залежнасці $T_{\text{кіп}}=f(N)$. Як было паказана раней (8.10), павышэнне тэмпературы кіпення растваральніка пры дабаўленні да яго больш цяжкалятучага рэчыва прапарцыянальна малярнай долі гэтага рэчыва ў растворы. Такі напрамак змянення тэмпературы кіпення раствору ў пачатковай стадыі адпавядае ніжняй крывой $T'_{\text{кіп}}-a-T''_{\text{кіп}}$. Гэта лінія паказвае залежнасць тэмпературы кіпення раствору $T_{\text{кіп}}$ ад яго саставу N_i. Так, пункт a адпавядае раствору саставу N', які кіпіць пры тэмпературы T_1. Пры гэтым пара ўзбагачаецца больш лёгкалятучым кампанентам A (пункт c, састаў N'''). Такім чынам, лінія $T'_{\text{кіп}}-c-T''_{\text{кіп}}$ (верхняя крывая) характарызуе састаў пары, якая знаходзіцца ў раўнавазе з вадкай фазай. Вышэй гэтай лініі ўчастак I — гамагенная вобласць існавання пары, участак II паміж лініямі — гетэрагенная вобласць, тут у раўнавазе знаходзяцца дзве фазы — вадкая і газападобная. Так, у фігуратыўным пункце b пры сярэднім саставе N'' і температу-



Рыс. 8.4.1. Характар дыяграмы $T_{\text{кіп}}=f(N)$ для раўнавагі вадкасць — пара.



Рыс. 8.4.2. Схема рэктыфікацыйнай калоны:

I — вобласць існавання вадкасці; *II* — раўнаважны стан вадкасць — пара; *III* — вобласць існавання вадкасці.

ры T_1 сістэма будзе ўяўляць сабой дзве фазы — пара саставу N''' і раствор саставу N'.

На рыс. 8.4.2 схематычна паказана рэктыфікацыйная калона, у якой па меры руху пары ўверх тэмпература кандэнсату зніжаецца. Побач з калонай прыведзена дыяграма $T_{\text{кіп}}=f(N)$, размешчаная так, каб тэмпературная вось на ёй супадала па напрамку з адпаведным змяненнем тэмпературы ў калоне. Няхай у ніжнім рэзервуары калоны знаходзіцца сумесь саставу N_1 (пункт a). Пры тэмпературы T_1 з сумесі адганяецца пара саставу N_2 (пункт a'), якая пры пад'ёме наверх па калоне ахаладжаецца і кандэнсуецца пры T_2 (пункт b). Тады раўнаважная з вадкасцю пара будзе мець, згодна з дыяграмай, састаў N_3 (пункт b'). Гэта пара, паднімаючыся далей па калоне, кандэнсуецца пры тэмпературы T_3 (пункт c). Раўнаважная з вадкасцю пара мае састаў N_4 (пункт c'). Паднімаючыся далей па калоне, пара кандэнсуецца пры тэмпературы T_4 (пункт f). Раўнаважная з гэтай вадкасцю пара саставу N_5 (пункт f') у працэсе далейшага руху трапляе ў халадзільнік, кандэнсуецца і выводзіцца з сістэмы. Такім чынам, у ходзе рэктыфікацыі вадкасці саставу N_1 атрымліваецца лёгкалятучая фракцыя саставу N_5, вельмі блізкая да чыстага кампанента B. Павялічваючы лік такіх ступеней рэктыфікацыі, можна дабіцца высокай ступені раздзялення рэчываў, якія мала адрозніваюцца па тэмпературах кіпення.

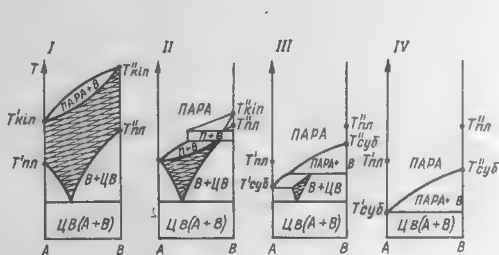
Унутранае размеркавальнае ўстройства рэктыфікацый-

най калоны атрымала назву *талерак*, а кандэнсат, які збіраецца ў гэтых талерках,— *флегмы.*

Дыяграмы залежнасці $T_{кіп} = f(N)$, якія характарызуюць раўнавагу вадкасць — пара, з'яўляюцца адзіным працягам раней разгледжаных дыяграм плаўкасці $T_{пл} = f(N)$. Яны могуць быць сумешчаны ў адзіную дыяграму $T = f(N)$, як гэта паказана на рыс. 8.4.3. Тут кожны з кампанентаў A і B пры павышэнні тэмпературы праходзіць паслядоўна праз плаўленне і кіпенне (пры $p = \text{const}$). Сумесі кампанентаў спачатку ўзаемна раствараюцца, пераходзячы ў расплаў, а пры больш высокіх тэмпературах кіпяць.

Калі змяніць агульны ціск у сістэме, г. зн. паказаць графічна некалькі разрэзаў дыяграмы $T = f(N)$ пры шэрагу зафіксаваных значэнняў ціску, то атрымаецца карціна, адлюстраваная на рыс. 8.4.4. Чатыры асобныя дыяграмы

Рыс. 8.4.3. Характар дыяграмы $T = f(N)$ для раўнавагі цвёрдае цела — вадкасць — пара ў двухкампанентнай сістэме.



Рыс. 8.4.4. Уплыў ціску на выгляд дыяграмы $T = f(N)$, якая адлюстроўвае раўнавагу цвёрдае цела — вадкасць — пара ў двухкампанентнай сістэме. Заштрыхавана вобласць вадкага стану: *I* — p_1; *II* — $p_2 < p_1$; *III* — $p_3 < p_2$; *IV* — $p_4 < p_3$.

ўяўляюць сабой разрэзы *I* — *IV* адной і той жа сістэмы пры розным ціску (p_1, p_2, p_3, p_4). Разрэз *I* характарызуе поўнае раздзяленне абласцей вадкага, цвёрдага і парападобнага станаў. Пры спадзе ціску мяжа раўнавагі вадкасць — пара рэзка зніжаецца, у той час як мяжа раўнавагі цвёрды стан — вадкасць ад ціску амаль не залежыць. У выніку атрымліваюць разрэз *II*, на якім дыяграма вадкасць — пара пачынае перакрывацца з дыяграмай плаўкасці. Тады вобласць вадкага стану памяншаецца і разрываецца на два ўчасткі. Пры гэтым з'яўляецца вобласць раўнавагі цвёрдае цела — пара, г. зн. у дадзеным інтэр-

вале тэмператур крышталі кампанента B знаходзяцца ў раўнавазе з газавым растворам $(A+B)$. Пры далейшым зніжэнні ціску (разрэз III) вобласць вадкага стану становіцца зусім невялікай і нідзе не датыкаецца да каардынатных восей. Гэта азначае, што абодва кампаненты сістэмы пры дадзеным ціску з павышэннем тэмпературы сублімуюць. Пры яшчэ большым зніжэнні ціску дыяграма спрошчваецца (разрэз IV). Вобласць вадкага стану знікае, застаецца толькі адзін від раўнавагі цвёрдае рэчыва — пара.

Са сказанага вынікае, што асаблівасці раздзялення сумесі кампанентаў істотна змяняюцца ў залежнасці ад выбару ўмоў. У прыватнасці, раздзяленне вадкіх раствораў пры звычайным або злёгку паніжаным ціску прынцыпова адрозніваецца ад раздзялення кампанентаў ва ўмовах вакууму і больш нізкіх тэмператур. Разнастайнасць уласцівасцей розных сумесей, з якімі даводзіцца мець справу на практыцы, патрабуе выкарыстання розных тэхнічных сродкаў і ўмоў тэарэтычнай распрацоўкі працэсаў дыстыляцыі і рэктыфікацыі. Поспехі, дасягнутыя ў гэтай вобласці, дазваляюць рабіць вельмі тонкую ачыстку розных прадуктаў і раздзяляць сумесі вельмі складанага саставу.

Глава 9. РАСТВОРЫ ЭЛЕКТРАЛІТАЎ

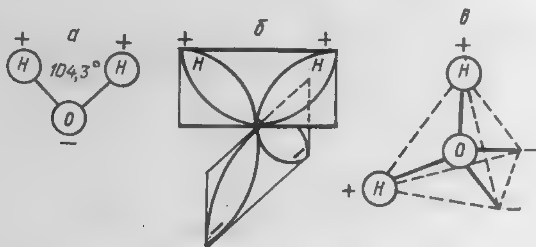
Структура вады і водных раствораў электралітаў. Умовы прымянімасці законаў Рауля да раствораў электралітаў. Іонны здабытак вады. pH раствораў. Сіла электралітаў. Закон развядзення слабых электралітаў. Кіслоты і асновы.

9.1. СТРУКТУРА ВАДЫ І ВОДНЫХ РАСТВОРАЎ ЭЛЕКТРАЛІТАЎ

Як ужо адзначалася, растварэнне — складаны працэс, пры якім часціцы рэчыва, што раствараецца, актыўна ўзаемадзейнічаюць з малекуламі растваральніка. Энергія гэтага ўзаемадзеяння звычайна такая вялікая, што аказваецца дастатковай для разбурэння трывалых крышталічных рашотак розных цвёрдых цел (напрыклад, растварэнне кухоннай солі ў вадзе). Адным з самых універсальных растваральнікаў з'яўляецца вада. Яна раствapае многія цвёрдыя, вадкія, газападобныя, арганічныя і не-

арганічныя рэчывы. У адрозненне ад іншых раствораў водныя растворы солей, кіслот і асноў валодаюць здольнасцю добра праводзіць электрычны ток. Рэчывы, якія праводзяць у растворы электрычны ток, называюць *электралітамі*, прычым электрычная праводнасць электралітаў вызначаецца не свабоднымі электронамі, як у металах, а гідратаванымі іонамі — катыёнамі і аніёнамі, што ўтвараюцца ў выніку электралітычнай дысацыяцыі злучэнняў у вадзе. Вучэнне, якое тлумачыць і колькасна апісвае такія працэсы, атрымала назву *тэорыі электралітычнай дысацыяцыі.*

Найважнейшай асаблівасцю вады як растваральніка з'яўляецца тое, што яе малекулы палярныя і маюць вялікі электрычны момант дыполя* μ — здабытак велічыні зарадаў на адлегласць паміж імі. Тры атамы (два вадароду і адзін кіслароду) у малекуле вады ўтвараюць раўнабедраны трохвугольнік (рыс. 9.1.1). Атам кіслароду ў гэтай



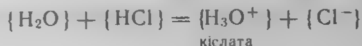
Рыс. 9.1.1. Структура малекулы вады:
а — фармальная схема; *б, в* — прасторавыя мадэлі з размеркаваннем зарадаў.

малекуле мае восем электронаў (шэсць сваіх і два ад двух далучаных атамаў вадароду). Тады дзве электронныя пары ўтвараюць трывалыя хімічныя сувязі з двума атамамі вадароду, якія за кошт зрушэння электронных пар да атама кіслароду набываюць выніковы дадатны зарад. Дзве другія электронныя пары вызначаюць лішкавыя адмоўныя зарады на атаме кіслароду і пры кандэнсацыі малекул вадзяной пары выкарыстоўваюцца для ўтварэння слабых малекулярных сувязей з дадатна зараджанымі атамамі вадароду іншых малекул вады (так званыя *вадародныя сувязі*). Здольнасць утвараць дастаткова трывалыя вадародныя сувязі вызначае растваральнасць у вадзе вялікай колькасці арганічных злучэнняў (спіртоў, кіслот

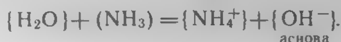
---

* Момант дыполя для вады роўны $0{,}61 \cdot 10^{-29}$ Кл·м; для CH_4, CO_2, CCl_4 — нулю.

і г. д.). Гэтаму спрыяе таксама *амфатэрнасць вады*, якая дазваляе ёй з кіслотамі ўзаемадзейнічаць па механізму асновы, а з асновамі — па кіслотнаму механізму:



$$\{H_2O\} + \{HCl\} = \{H_3O^+\} + \{Cl^-\}$$
кіслата

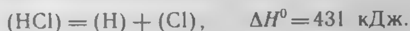


$$\{H_2O\} + (NH_3) = \{NH_4^+\} + \{OH^-\}.$$
аснова

Пры ўзаемадзеянні палярных малекул вады з палярнымі малекуламі або іоннымі крышталямі раствараемых у ёй рэчываў (солей, кіслот, асноў) працэс растварэння ідзе з частковай або поўнай дысацыяцыяй гэтых рэчываў на супрацьлегла зараджаныя іоны. У якасці прыкладу можна разгледзець растварэнне ў вадзе газападобнага вадароду. Малекула газападобнага HCl палярная, каб разарваць яе на іоны, трэба затраціць велізарную энергію:

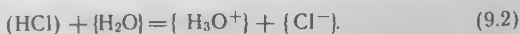
$$(HCl) = (H^+) + (Cl^-), \qquad \Delta H^0 = 1381 \text{ кДж}, \qquad (9.1)$$

якая значна большая за энергію, што патрабуецца для дысацыяцыі на атамы (дысацыяцыя становіцца заўважнай толькі пры тэмпературы 1500 °C):



$$(HCl) = (H) + (Cl), \qquad \Delta H^0 = 431 \text{ кДж}.$$

Такім чынам, пры звычайнай тэмпературы малекулы газападобнага HCl недысацыіраваныя. Аднак пры ўзаемадзеянні з вадой энергічна ідзе працэс электралітычнай дысацыяцыі.



$$(HCl) + \{H_2O\} = \{H_3O^+\} + \{Cl^-\}. \qquad (9.2)$$

Работа гэтай рэакцыі $\Delta G_T^0 = -75157 + T \cdot 131{,}46$ пры тэмпературы 25 °C роўна 36,0 кДж, г. зн. працэс настолькі экзаэргічны, што раўнавагі (9.1) і (9.2) аказваюцца зрушанымі ўправа і ціск HCl, роўны 1013 гПа, дасягаецца толькі пры 41 % канцэнтрацыі яе раствору. Вось чаму для салянай кіслаты пры атмасферным ціску і тэмпературы 25 °C гэта гранічная канцэнтрацыя. Параўноўваючы працэсы (9.1) і (9.2), бачым прынцыповае адрозненне паміж імі з пункту гледжання іх ажыццяўлення. Выгаднасць працэсу (9.2) вызначаецца экзаэргічнасцю ўтварэння гідратаваных іонаў вадароду і хлору.

Варта адзначыць, што акрамя вады вядома вялікая колькасць самых розных растваральнікаў. Таксама, як і пры ўтварэнні водных раствораў, важную ролю адыгрываюць працэсы сальватацыі — узаемадзеянне малекул растваральніка з раствараемым аб'ектам. Значэнне працэ-

саў гідратацыі пры электралітычнай дысацыяцыі ў водных растворах упершыню адзначалася ў работах І. А. Каблукова (1891) і В. А. Кісцякоўскага (1888—1890). Яны паклалі пачатак развіццю тэорыі электралітаў, адным з галоўных пытанняў якой з'яўляецца вывучэнне структуры раствораў і характару размеркавання ў іх іонаў. Устаноўлена, што не толькі малекулы вады ўплываюць на структуру раствору (палярызацыя, іанізацыя), але і раствараемае рэчыва ўплывае на структуру вады (растваральніка). Як зараджаныя часціцы, іоны валодаюць электрычным полем, напружанасць якога дасягае велічынь парадку 10^6 В/см. Гэта поле вызначае моцнае электрастатычнае ўзаемадзеянне паміж іонам і палярнымі малекуламі вады. Малекулы вады, якія знаходзяцца ў непасрэднай блізкасці да іона, могуць звязвацца з ім сіламі хімічнай сувязі, утвараючы хімічнае злучэнне. Непасрэдна далучаныя да іона малекулы вады строга зарыентаваны, іх размяшчэнне нагадвае структуру крышталя. Такім чынам, пры растварэнні электраліту структура вады становіцца неаднароднай. Частка малекул вады, далёкіх ад іона, застаецца ў ранейшым стане, гэта *ўласная* структура вады $\{H_2O\}_w$, другая частка — *псеўдакрышталічная* структура, характэрная для «іоннай зоны» $\{H_2O\}_y$. У пераходным слоі паміж гэтымі зонамі вада мае прамежную структуру, так званая *дэструктурыраваная* вада $\{H_2O\}_D$. Паміж гэтымі структурамі мае месца раўнавага

$$\{H_2O\}_w = \{H_2O\}_D = \{H_2O\}_y,$$

якая пры зададзенай тэмпературы зрушваецца ў той ці іншы бок пры змяненні прыроды і канцэнтрацый раствораных рэчываў. Апісанае паслойнае змяненне структуры вады каля іонаў у растворы паказана на рыс. 9.1.2.

Паколькі іоны, што ўтвараюцца ў растворах, абавязкова дадатна і адмоўна зараджаны, размеркаванне іх у растворы не хаатычнае, а ўпарадкаванае. Чым вышэй канцэнтрацыя раствору і меншая сярэдняя адлегласць паміж іонамі, тым мацнейшы эфект іх узаемнага ўплыву і большая ўпарадкаванасць узаемнага размяшчэння. У

Рыс. 9.1.2. Змяненне структуры вады ў электрастатычным полі іонаў.

канцэнтраваных растворах іоны процілеглага знака могуць зліпацца сваімі гідратнымі абалонкамі, утвараючы іонныя пары, трайнікі, квадруполі, што змяншае лік часціц у растворы і яго сапраўдную канцэнтрацыю. Пры далейшым павелічэнні канцэнтрацыі наступае такі стан, калі спачатку знікаюць зоны ўласнай структуры вады $\{H_2O\}_w$ і дэструктурыраванай вады $\{H_2O\}_D$, а затым пачынаюць разбурацца псеўдакрышталічныя іонныя зоны $\{H_2O\}_y$. На гэтым этапе становяцца магчымымі выпадзенне ў асадак крышталёў ($NaCl$ з насычанага воднага раствору), утварэнне крышталегідратаў ($Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$, $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, $CuSO_4 \cdot 5H_2O$), свабодных малекул, якія могуць улятучвацца з раствору (выдзяленне газападобнага HCl з салянай кіслаты), комплексных злучэнняў і іонаў (іоны Cd^{2+} у прысутнасці лішку галаген-іонаў утвараюць комплексныя формы CdX_3^- і CdX_4^{2-}) і г. д.

9.2. УМОВЫ ПРЫМЯНІМАСЦІ ЗАКОНАЎ РАУЛЯ ДА РАСТВОРАЎ ЭЛЕКТРАЛІТАЎ

Характар размеркавання іонаў у водным растворы істотна адрозніваецца ад размеркавання нейтральных малекул. Нейтральныя малекулы могуць утвараць раствор, не парушаючы прыметна тэтраэдрычнага каркасу лёду. Такія часціцы ўкараняюцца ў «пустоты» крышталічнай структуры лёду, ■ малекулы вады вакол «захопленай» часціцы становяцца больш упарадкаванымі, «замарожанымі». Утвараецца нешта накшталт «айсбергаў», якія ў некаторых выпадках пры замарожванні могуць быць нават выдзелены ў свабодным стане ў якасці індывідуальных крышталічных злучэнняў — *клатратаў*. Так былі выдзелены клатратныя гідраты ксенону $4Xe \cdot 23H_2O$, хлору $Cl_2 \cdot 8H_2O$ і інш. Насупраць, іоны ўтвараюцца за кошт энергічнага, разбураючага ўзаемадзеяння рэчываў са структурай раставаральніка (гл. рыс. 9.1.2). Электралітычная дысацыяцыя змяняе і фактычную канцэнтрацыю рэчыва. Так, пры растварэнні ў вадзе хларыд натрыю цалкам дысацыіруе на іоны Na^+ і Cl^-, лік часціц растворанага рэчыва пры гэтым падвойваецца, і канцэнтрацыя ўзрастае ўдвая. Згодна з законамі Рауля, $\Delta T_{кіп}$, $\Delta T_{пл}$ і паніжэнне ціску пары растваральніка прапарцыянальны малярнай долі растворанага рэчыва, таму эфект электралітычнай дысацыяцыі павінен удвая павялічваць гэтыя характарыстыкі. Калі ж электралітычная дысацыяцыя рэчываў ідзе не да канца, а да стану раўнавагі, то фактычная канцэнтрацыя

будзе большай за зыходную. Такім чынам, зыходная колькасць рэчыва $n_{A_kB_s}$ растворанага рэчыва A_kB_s і фактычнае n^* для раствораў электралітаў можна выразіць суадносінамі

$$n^* = n_{A_kB_s} i, \qquad (9.3)$$

дзе i — каэфіцыент Вант-Гофа, або ізатанічны каэфіцыент.

Разгледзім фізічны сэнс гэтага каэфіцыента на прыкладзе раўнаважнага працэсу электралітычнай дысацыяцыі:

$$\{A_kB_s\} + aq = k\{A^+\}_{aq} + s\{B^-\}_{aq}.$$

Відавочна, што раўнаважная колькасць рэчыва n^* і ўсіх трох форм у растворы будзе наступнай:

$$n^*_{A^+} = n_{A_kB_s} \alpha \cdot k,$$
$$n^*_{B^-} = n_{A_kB_s} \alpha \cdot s, \qquad (9.4)$$
$$n^*_{A_kB_s} = n_{A_kB_s}(1-\alpha),$$

дзе α — раўнаважная малярная доля кожнага з іонаў у растворы, або ступень электралітычнай дысацыяцыі. Поўны лік моляў усіх форм у растворы роўны іх суме:

$$n^* = n^*_{A_kB_s} + n^*_{A^+} + n^*_{B^-}. \qquad (9.5)$$

Падставіўшы выраз (9.4) у (9.5), атрымаем $n^* = n_{A_kB_s}[1 + (k + s - 1)\alpha]$. Сума $(k + s)$ роўна колькасці іонаў Z, на якія распадаюцца ў растворы малекулы растворанага рэчыва, такім чынам,

$$n^* = n_{A_kB_s}[1 + (Z - 1)\alpha]. \qquad (9.6)$$

Параўнаўшы выразы (9.6) і (9.3), знаходзім $i = 1 + (Z - 1)\alpha$.

Такім чынам, ізатанічны каэфіцыент i прама звязаны з лікам іонаў Z і ступенню электралітычнай дысацыяцыі α. Калі электраліт моцны, дысацыяцыя ідзе да канца, то $\alpha = 1$ і $i = Z$. (У моцных электралітах $\alpha_{эф} \leqslant 1$ за кошт утварэння іонных пар. Гэта ўяўная, або *эфектыўная, ступень дысацыяцыі*, якую вызначаюць эксперыментальна.)

Прыкладамі раствораў, для якіх $i = Z = 2$, служаць $NaCl$, HNO_3, $NaOH$. Пры растварэнні такіх рэчываў, як Na_2SO_4 і K_3PO_4, велічыня i можа набліжацца да значэнняў 3 і 4.

Калі правую і левую часткі ўраўнення (9.3) падзяліць на ўсю колькасць рэчываў, якія складаюць раствор, то атрымаецца ўраўненне ў малярных долях $N^* = N_{A_kB_s} i$. Адсюль матэматычныя выразы сфармуляваных вышэй законаў Рауля ў прымяненні да раствораў электралітаў будуць мець наступны выгляд (B — раствараемае цяжкалятучае рэчыва, A — раствaральнік):

для тонаскапічнага $\Delta p_A = p_A^0 N_B i$,

для крыяскапічнага $\Delta T_{пл} = E_{кр} N_B i$,

для эбуліяскапічнага $\Delta T_{кіп} = E_{эб} N_B i$.

З прыведзеных ураўненняў вынікае, што такія важныя характарыстыкі раствораў электралітаў, як Δp_A, $\Delta T_{пл}$, $\Delta T_{кіп}$, залежаць:

1. Ад велічыні ступені электралітычнай дысацыяцыі α, лікавае значэнне якой добра вядома толькі ў выпадку разбаўленых раствораў моцных электралітаў (дысацыяцыя поўная), для слабых электралітаў значэнне $\alpha \ll 1$ устанаўліваюць доследным шляхам або разлічваюць.

2. Ад велічыні Z — ліку іонаў, якія ўтварае дадзены сорт электраліту. Гэта велічыня таксама патрабуе ўдакладнення, бо многія электраліты маюць не адну, а некалькі ступеней дысацыяцыі з рознымі значэннямі α. Напрыклад, серная кіслата H_2SO_4 па першай ступені

$$H_2SO_4 + H_2O = H_3O^+ + HSO_4^-, \quad \alpha = 1$$

дысацыіруе практычна цалкам, а па другой

$$HSO_4^- + H_2O = H_3O^+ + SO_4^{-2}, \quad \alpha < 1$$

толькі часткова, як сярэдняй сілы электраліт ($K_{II} = 1{,}2 \times 10^{-2}$).

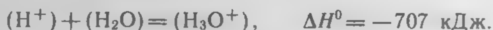
3. Ад ступені адхілення раствораў ад ідэальнасці. Як ужо адзначалася, у растворах электралітаў іоны процілеглых знакаў чаргуюцца, захоўваючы некаторую заканамернасць размяшчэння, пры гэтым яны могуць зліпацца, захопліваць у свае іонныя сферы малекулы раствaральніка, утвараць гідратныя і комплексныя формы злучэнняў, якія цяжка ўлічыць, і г. д.

Многія працэсы электралітычнай дысацыяцыі ў растворах абарачальныя і падпарадкоўваюцца законам хімічнай раўнавагі. Аднак наяўнасць у гідратаваных іонаў зараду і звязанае з гэтым істотнае змяненне структуры вады,

а таксама ўпарадкаванасць размеркавання зараджаных часціц не дазваляюць разглядаць растворы моцных электралітаў (акрамя вельмі разбаўленых) як ідэальныя. Паколькі моцныя электраліты дысацыіруюць у водных растворах да канца, г. зн. неабарачальна, гэтыя працэсы не могуць быць разгледжаны з пазіцый хімічнай раўнавагі. Насупраць, электралітычная дысацыяцыя слабых электралітаў з'яўляецца абарачальным працэсам, паколькі канцэнтрацыі іонаў малыя, падобныя сістэмы могуць разглядацца як ідэальныя растворы з усталяванай хімічнай раўнавагай.

9.3. ІОННЫ ЗДАБЫТАК ВАДЫ

Аналіз эксперыментальных даных паказаў, што чыстая вада сама па сабе ўжо электраліт, хаця і вельмі слабы. Асобныя яе малекулы за кошт узаемадзеяння з сабе падобнымі падвяргаюцца электралітычнай дысацыяцыі, у выніку чаго ўтвараюцца іоны вадароду і гідраксілу. Іон вадароду H^+ уяўляе сабой элементарную часціцу — пратон, памеры якога ў 10^5 разоў меншыя за атам вадароду (лінейныя памеры пратона 10^{-13} см). Пры такіх мізэрных памерах і велізарным адносным зарадзе (+1) энергія ўзаемадзеяння ізаляванага пратона з палярнымі малекуламі вады вялікая:



$$(H^+) + (H_2O) = (H_3O^+), \qquad \Delta H^0 = -707 \text{ кДж.}$$

Дадатна зараджаны іон H_3O^+ узаемадзейнічае з вадой з вялікім экзатэрмічным эфектам, і пры гэтым утвараецца, як правіла, гідратаваны іон гідраксонію:

$$(H_3O^+) + aq = \{H_3O^+\}_{aq}, \qquad \Delta H^0 = -460 \text{ кДж.}$$

(Магчымы і больш складаныя ўзаемадзеянні малекул вады з іонам вадароду, напрыклад з утварэннем $H_5O_2^+$, а іон гідраксілу пераважна існуе ў форме $H_3O_2^-$.) Іншым разам у літаратуры для прастаты выкарыстоўваюць сімвал H^+, называючы яго іонам вадароду. Тут няма ні памылкі, ні адрознення ў пунктах гледжання; ва ўсіх выпадках маецца на ўвазе іон гідраксонію.

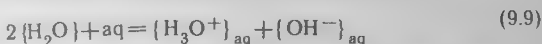
У растворах (у адрозненне ад газаў) нельга вылучыць і асобна вывучыць іоны таго ці іншага зараду, таму вызначаць энтрапію і цеплату ўтварэння іона гідраксонію ў растворы з простых рэчываў немагчыма. У сувязі з гэтым былі прыняты наступныя ўмоўныя характарыстыкі працэсаў:

$$\left.\begin{array}{l}\frac{1}{2}(H_2)+aq-e^-=\{H^+\}_{aq} \\ \text{або} \\ \frac{1}{2}(H_2)+\{H_2O\}_{aq}-e^-=\{H_3O^+\}_{aq}\end{array}\right\}\begin{array}{l}\Delta H^0=0; \\ \Delta S^0=0; \\ \Delta G_T^0=0.\end{array} \qquad (9.7)$$

Таксама з-за немагчымасці вылучыць і асобна вывучыць іон гідраксілу $\{OH^-\}_{aq}$ нічога невядома аб цеплаце яго ўтварэння ў растворы з простых рэчываў па схеме

$$\frac{1}{2}(O_2)+\frac{1}{2}(H_2)+aq+e^-=\{OH^-\}_{aq}. \qquad (9.8)$$

Аднак электрахімічнае даследаванне раўнавагі



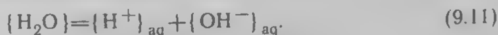
$$2\{H_2O\}+aq=\{H_3O^+\}_{aq}+\{OH^-\}_{aq} \qquad (9.9)$$

дазволіла ўстанавіць для яго наступны цеплавы эфект:

$$\Delta H^0_{f,\,OH^-}+\Delta H^0_{f,\,H_3O^+}-2\Delta H^0_{f,\,H_2O}=55{,}9 \text{ кДж}. \qquad (9.10)$$

Падставіўшы значэнні $\Delta H^0_{f,\,H_2O}$ з табліц, а таксама велічыню $\Delta H^0_{f,\,H_3O^+}=0$ з (9.7) ва ўраўненне (9.10), для рэакцыі (9.8) атрымаем $\Delta H^0_{f,\,OH^-}=-229{,}94$ кДж. Гэта азначае, што ўтварэнне 1 моля гідраксілу $\{OH^-\}_{aq}$ на 229,94 кДж выгадней, чым утварэнне 1 моля гідраксонію $\{H_3O^+\}_{aq}$ (або іона $\{H^+\}_{aq}$). Таксама па эксперыментальных даных для працэсу (9.9) $\Delta S^0=-80{,}483$ э. а., адкуль энтрапія іона $\{OH^-\}_{aq}$ роўна $-10{,}54$ э. а. Паколькі энтрапія іонаў неабсалютная і яе адлічваюць ад умоўнага нуля (9.7), то шукаемыя значэнні могуць быць і адмоўнымі. Значэнні энтрапіі нейтральных форм могуць быць толькі дадатнымі.

У далейшым іонную раўнавагу электралітычнай дысацыяцыі вады будзем запісваць спрошчана:



$$\{H_2O\}=\{H^+\}_{aq}+\{OH^-\}_{aq}. \qquad (9.11)$$

Для характарыстыкі раўнавагі (9.11) выкарыстоўваюць выраз канстанты раўнавагі K_w (9.12), які называюць *іонным здабыткам вады:*

$$K_w=C_{H^+}C_{OH^-}.$$

Вылічым велічыню K_w пры тэмпературы 25 °C:

$$\lg K_w = \lg C_{H^+} + \lg C_{OH^-} = -\frac{55900 + 298 \cdot 80,48}{19,14 \cdot 298} = -14. \qquad (9.12)$$

Вельмі малая велічыня канстанты сведчыць аб тым, што канцэнтрацыя іонаў H^+ і OH^- у вадзе мізэрная.

Такім чынам, для водных раствораў любых рэчываў (ці то растворы кіслот, асноў, солей) суадносіны (9.12) справядлівыя. Так, у 0,1 *М* растворы моцнай салянай кіслаты канцэнтрацыя іонаў вадароду будзе роўна 0,1 кмоль/м^3. Пры тэмпературы 25 °С канцэнтрацыю гідраксід-іонаў у гэтым растворы можна вылічыць з суадносін

$$K_w = 10^{-14} = 0{,}1 C_{OH^-},$$

адкуль $C_{OH^-} = 10^{-14}/0{,}1 = 10^{-13}$ кмоль/м^3.

З суадносін (9.12) вынікае, што з павышэннем тэмпературы велічыня K_w павінна экспаненцыяльна ўзрастаць; напрыклад, K_w пры 0 °С роўна $0.13 \cdot 10^{-14}$, пры 25 °С — 10^{-14}, пры 100 °С — $74{,}00 \cdot 10^{-14}$.

Пры электралітычнай дысацыяцыі чыстай вады па схеме (9.11) канцэнтрацыі іонаў H^+ і OH^- роўныя паміж сабой ($C_{H^+} = C_{OH^-} = \sqrt{K_w}$), што адпавядае нейтральнаму асяроддзю. Відавочна, што гэтыя канцэнтрацыі з павелічэннем тэмпературы таксама ўзрастаюць: пры 0 °С роўныя $0{,}36 \cdot 10^{-7}$ кмоль/м^3; пры 25 °С — $1{,}00 \cdot 10^{-7}$; пры 100 °С — $8{,}60 \cdot 10^{-7}$ кмоль/м^3.

Пры лішку іонаў вадароду, г. зн. пры ўмове $C_{H^+} > > C_{OH^-}$, раствор характарызуецца як кіслы, пры лішку гідраксіл-іонаў — $C_{H^+} < C_{OH^-}$ — як шчолачны. Такім чынам, пры тэмпературы 25 °С раствор з суадносінамі (у кмоль/м^3)

$$C_{OH^-} = C_{H^+} = 10^{-7}$$

з'яўляецца нейтральным, з $C_{H^+} = 10^{-3}$ — кіслым і $C_{H^+} = = 10^{-11}$ — шчолачным.

Для зручнасці выкарыстоўваюць суадносіны (9.12), лагарыфмаванне якіх прыводзіць да выгляду

$$\lg K_w = \lg C_{H^+} + \lg C_{OH^-} \qquad (9.13)$$

або для тэмпературы 25 °C

$$-14 = \lg C_{H^+} + \lg C_{OH^-}.$$

Для чыстай вады пры гэтых умовах будзем мець $-14 = (-7) + (-7)$, для дэцымалярнага раствору моцнай аднаасноўнай кіслаты $-14 = (-1) + (-13)$ і г. д. Увёўшы ў формулу (9.13) абазначэнні $-\lg K_w = pK_w$; $-\lg C_{H^+} = pH$, $-\lg C_{OH^-} = pOH$, будзем мець

$$pK_w = pH + pOH$$

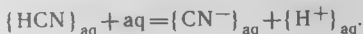
або для тэмпературы 25 °C

$$14 = pH + pOH.$$

З улікам гэтых абазначэнняў раствор з $pH < 7$ — кіслы, з $pH = 7$ — нейтральны, з $pH > 7$ — шчолачны.

9.4. ЗАКОН РАЗВЯДЗЕННЯ СЛАБЫХ ЭЛЕКТРАЛІТАЎ

Пры растварэнні ў вадзе слабых электралітаў (H_2CO_3; C_6H_5OH; CH_3COOH; NH_4OH; H_2S) усталёўваецца раўнавага паміж недысацыіраванай формай і ўтворанымі іонамі, напрыклад:



$$\{HCN\}_{aq} + aq = \{CN^-\}_{aq} + \{H^+\}_{aq}.$$

Раўнаважная канцэнтрацыя кожнай формы ў растворы будзе:

$$C_{HCN} = C^0_{HCN}(1-\alpha), \quad C_{CN^-} = C_{H^+} = C^0_{HCN}\alpha.$$

Выраз для канстанты раўнавагі прыме выгляд

$$K_C = \frac{C_{CN^-} C_{H^+}}{C_{HCN}} = C^0_{HCN} \frac{\alpha^2}{1-\alpha},$$

што з'яўляецца матэматычнай формай выразу *закону развядзення Оствальда* (1888). Калі электраліт дастаткова слабы, то $\alpha \ll 1$, і тады

$$K_C = C^0_{HCN}\alpha^2 \qquad (9.14)$$

або

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_C}{C^0_{HCN}}}.$$

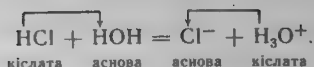
З гэтых суадносін вынікае, што ступень электралітычнай дысацыяцыі α залежыць ад развядзення $1/C^0$, а канстанта дысацыяцыі прапарцыянальная α^2 і пры дадзенай канцэнтрацыі можа служыць мерай сілы электраліту. Для слабых электралітаў [$K(HN_3) = 10^{-5}$; $K(HBrO) = 10^{-9}$] велічыня K_C ляжыць у межах $10^{-5} - 10^{-9}$; для электралітаў сярэдняй сілы [$HIO_3(K = 10^{-1})$, першая ступень $H_2SO_3(K_I = 10^{-2})$, другая ступень $H_2SO_4(K_{II} = 10^{-2})$] — у межах $10^{-2} - 10^{-4}$; пры $K_C = 10^{-10}$ электраліт лічыцца вельмі слабым [$H_3BO_3(K_I = 10^{-10}; K_{II} = 10^{-12}; K_{III} = 10^{-14})$]. Назву закону развядзення суадносіны (9.14) атрымалі з-за прапарцыянальнасці паміж ступенню электралітычнай дысацыяцыі α і велічынёй развядзення $1/C°$; чым большае развядзенне (г. зн. чым меншая велічыня $C°$), тым большая ступень электралітычнай дысацыяцыі α.

Закон развядзення прымяняецца для рашэння задач, звязаных з паводзінамі раствораў слабых электралітаў. Больш правільным было б суадносіны (9.14) лічыць адной з асобных задач хіміі раствораў электралітаў.

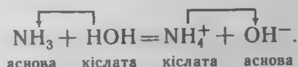
9.5. КІСЛОТЫ І АСНОВЫ

Да гэтага часу пад кіслотамі і асновамі падразумявалі растворы электралітаў, якія пры растварэнні ў вадзе ўтвараюць лішак іонаў вадароду або гідраксіл-іонаў. Такое азначэнне кіслот і асноў даў у канцы XIX ст. С. Арэніус, і для водных раствораў электралітаў яго ў большасці выпадкаў выкарыстоўваюць да нашага часу. Аднак у працэсе развіцця хіміі ўзніклі цяжкасці пры вызначэнні гэтых класаў злучэнняў. Стала вядома, што асноўныя ўласцівасці праяўляюць многія рэчывы, якія не ўтрымліваюць гідраксід-іонаў, напрыклад аміяк, а таксама многія арганічныя рэчывы. Кіслотнымі ўласцівасцямі таксама валодаюць многія рэчывы, якія не ўтрымліваюць вадароду.

У сувязі з гэтым Дж. Брэнстэдам (1923, Данія) і Т. Лоуры (1923, Англія) была прапанавана больш агульная *вадародная*, або *пратолітычная, канцэпцыя кіслотнасці: кіслата — рэчыва, якое імкнецца аддаць пратоны, а аснова — рэчыва, якое імкнецца далучыць пратоны*, г. зн. кіслата $= H^+ +$ аснова. Ужо адзначалася, што свабодны пратон як часціца не можа існаваць у растворах, ён абавязкова далучаецца да якіх-небудзь часціц, надаючы ім дадатны зарад. Напрыклад, пры растварэнні HCl у вадзе ўстанаўліваецца так званая пратолітычная раўнавага:

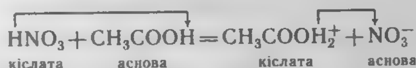


Гэта значыць, што HCl можа праяўляць уласцівасці кіслаты толькі ў тым выпадку, калі растваральнік (у дадзеным выпадку вада) валодае адносна яго ўласцівасцю асновы. Насупраць, пры растварэнні ў вадзе аміяку малекулы вады выступаюць у якасці донара пратона, г. зн. кіслаты:



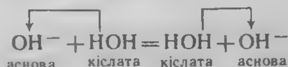
Малекулы вады настолькі трывала звязваюць пратон у іон гідраксонію H_3O^+, што ў адносінах да вады многія неарганічныя кіслоты выступаюць у якасці моцных, г. зн. цалкам дысацыіруюць на іоны.

Калі ж у якасці растваральніка ўзяць, напрыклад, 100%-ю воцатную кіслату CH_3COOH, якая ўзаемадзейнічае з пратонам менш энергічна, то ў адносінах да яе неарганічныя кіслоты праяўляюць сябе як слабыя электраліты. Тады працэсы тыпу

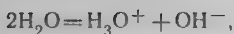


ідуць неглыбока, да стану раўнавагі, і дазваляюць саставіць рад адноснай сілы кіслот:

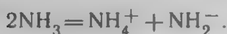
Аднак праталітычная тэорыя абмежавана, яна не распаўсюджваецца на вялікую колькасць злучэнняў, якія яўна праяўляюць уласцівасці кіслот і асноў. Прыкладам могуць служыць шчолачы, для якіх схема абмену пратонам губляе свой фізічны сэнс:



Гэта абмежаванасць стала відавочнай, калі ў якасці растваральніка пачалі выкарыстоўваць не толькі ваду, але і вадкія NH_3, $COCl_2$, SO_2, $SOCl_2$ і інш. Адначасова дослед паказаў падабенства кіслотна-асноўных рэакцый у водных растворах і няводных (напрыклад, у вадкім аміяку), што вызначана падабенствам працэсаў уласнай электралітычнай дысацыяцыі малекул растваральнікаў:



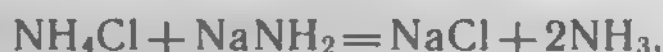
$$2H_2O = H_3O^+ + OH^-,$$



$$2NH_3 = NH_4^+ + NH_2^-.$$

амоній-іон амід-іон

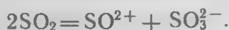
Рэакцыя нейтралізацыі моцнай кіслаты моцнай асновай апісваецца аднолькавымі схемамі як у водным растворы, так і ў вадкім аміяку:



$$NH_4Cl + NaNH_2 = NaCl + 2NH_3,$$

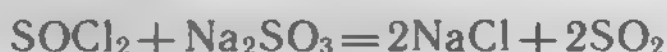
г. зн. кіслата+аснова=соль+растваральнік.

Такое ўяўленне аб кіслотна-асноўным узаемадзеянні стала асновай абагульненай *тэорыі сольва-сістэм*, найбольш стройную фармулёўку якой далі Г. Кэдзі і Г. Элсей: растваральнае рэчыва, здольнае прамой дысацыяцыяй або праз рэакцыю з растваральнікам утвараць катыён, характэрны для растваральніка, з'яўляецца кіслатой, а аніён — асновай. Так, калі растваральнікам з'яўляецца вадкі SO_2, то мае месца электралітычная дысацыяцыя



$$2SO_2 = SO^{2+} + SO_3^{2-}.$$

У гэтым выпадку рэакцыя

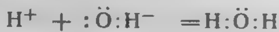


$$SOCl_2 + Na_2SO_3 = 2NaCl + 2SO_2$$

кіслата аснова растваральнік

уяўляе сабой узаемадзеянне кіслаты і асновы з утварэннем солі і растваральніка.

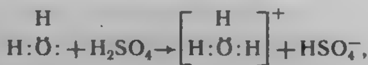
Больш універсальнай з'яўляецца электронная тэорыя кіслот і асноў Г. Льюіса. Згодна з гэтай тэорыяй, *кіслата — рэчыва, здольнае выкарыстаць для пабудовы хімічнай сувязі свабодную пару электронаў пабочнай малекулы*, г. зн. *акцэптар электроннай пары. Аснова — гэта рэчыва, здольнае быць донарам свабоднай пары электронаў.* Напрыклад, у рэакцыі



$$H^+ + :\ddot{\underset{..}{O}}:H^- = H:\ddot{\underset{..}{O}}:H$$

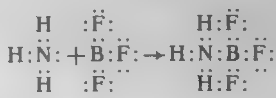
кіслата аснова

іон вадароду далучаецца да пары электронаў атама вадароду гідраксід-іона і таму з'яўляецца кіслатой, а OH^- мае свабодную электронную пару, неабходную для ўтварэння кавалентнай сувязі з іонам вадароду, і таму з'яўляецца асновай. Працэс электралітычнай дысацыяцыі сернай кіслаты па тэорыі Льюіса выглядае так:



$$\begin{matrix} H \\ H:\ddot{\underset{..}{O}}: \end{matrix} + H_2SO_4 \rightarrow \left[\begin{matrix} H \\ H:\ddot{\underset{..}{O}}:H \end{matrix}\right]^+ + HSO_4^-,$$

але ў агульным выпадку кіслотна-асноўныя ўласцівасці рэчываў не звязаны са здольнасцю электралітычна дысацыіраваць у растворы. Так, прадукт узаемадзеяння NH_3 і BF_3



не распадаецца на іоны, аднак утвараецца ў выніку кіслотна-асноўнага ўзаемадзеяння.

Тэорыя Льюіса дае больш глыбокае разуменне механізма кіслотна-асноўных працэсаў, аднак яна аказалася зусім няздольнай вырашаць пытанне аб сіле кіслот. Таму звычайна для тлумачэння кіслотна-асноўных уласцівасцей пратонных кіслот выкарыстоўваюць тэорыю Брэнстэда — Лоуры, а ў працэсах з комплексаўтварэннем — тэорыю Льюіса.

Варта таксама прыпыніцца на *апратоннай тэорыі* кіслот і асноў М. І. Усановіча. Па гэтай тэорыі *кіслата — рэчыва, здольнае аддаваць катыёны, якія злучаюцца з аніёнамі і электронамі* або нейтралізуюць асновы з утварэннем солі; *аснова — рэчыва, здольнае аддаваць аніёны або электроны*, якія злучаюцца з катыёнамі або нейтралізуюць кіслоты з утварэннем солей. Тэорыя Усановіча — самая агульная з усіх прыведзеных вышэй і ўтрымлівае усе папярэднія азначэнні кіслот і асноў. Аднак, кіруючыся ёй, прыйшлося б усе магчымыя хімічныя рэакцыі аднесці да разраду кіслотна-асноўных, што істотна зніжае выбіральную каштоўнасць гэтай тэорыі.

Глава 10. ГІДРОЛІЗ СОЛЕЙ І НЕЙТРАЛІЗАЦЫЯ

Узаемадзеянне кіслот і асноў — нейтралізацыя. Гідроліз солей. Крывыя цітравання. Буферныя растворы.

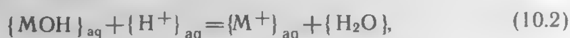
10.1. УЗАЕМАДЗЕЯННЕ КІСЛОТ І АСНОЎ

Узаемадзеянне кіслот і асноў прыводзіць, як вядома, да ўтварэння солі. Працэс такога ўзаемадзеяння ў агульным выглядзе можна выразіць ураўненнем

$$MOH + HR = MR + H_2O. \quad (10.1)$$

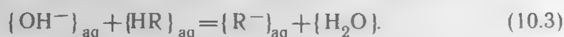
Паколькі кіслоты, асновы і солі з'яўляюцца электралітамі, то паміж усімі ўдзельнікамі гэтай рэакцыі павінна ўстанавіцца іонная раўнавага. Як адзначалася вышэй, кіслоты і асновы адрозніваюцца ступенню электралітычнай дысацыяцыі. Солі амаль ва ўсіх выпадках у водных растворах цалкам дысацыіруюць на іоны (малараствaральныя солі ў раствoранай частцы таксама дысацыіруюць цалкам).

У якасці мадэлі дапусцім, што моцныя і сярэднія па сіле электраліты дысацыіруюць цалкам, а слабыя электраліты, напрыклад вада, не дысацыіруюць зусім. У гэтым выпадку, калі аснова MOH — слабы электраліт, раўнавага (10.1) прыме выгляд



$$\{MOH\}_{aq}+\{H^+\}_{aq}=\{M^+\}_{aq}+\{H_2O\}, \quad (10.2)$$

калі слабым электралітам з'яўляецца кіслата, то



$$\{OH^-\}_{aq}+\{HR\}_{aq}=\{R^-\}_{aq}+\{H_2O\}. \quad (10.3)$$

Калі ж электраліты моцныя, то

$$\{OH^-\}_{aq}+\{H^+\}_{aq}=\{H_2O\}, \quad K_C=K_w^{-1}. \quad (10.4)$$

Калі і аснова, і кіслата — слабыя электраліты, то

$$\{MOH\}_{aq}+\{HR\}_{aq}=\{H_2O\}+\{M^+\}_{aq}+\{R^-\}_{aq}. \quad (10.5)$$

Паколькі гэтыя працэсы абарачальныя, да раўнаважнага стану можна падыходзіць як ад лішку зыходных рэагентаў, так і ад лішку прадуктаў рэакцыі. Узаемадзеянне кіслот і асноў называюць *нейтралізацыяй*.

Відавочна, што роўныя значэнні канцэнтрацый іонаў $\{OH^-\}_{aq}$ і $\{H^+\}_{aq}$ могуць быць толькі ў выпадку раўнавагі (10.4), бо адзінай формай, якая звязвае гэтыя іоны ў нейтральную малекулу, з'яўляецца вада. Прыкладам такой раўнавагі можа служыць узаемадзеянне моцных кіслаты HCl і асновы NaOH, у іоннай форме гэта будзе ўраўненне (10.4). Выкарыстаўшы стандартныя значэнні тэрмадынамічных характарыстык для працэсу (10.4), атрымаем $-RT \ln K_c = -55\,900 - T\,80{,}5$, адсюль для тэмпературы (298 K)

$$K_c=\frac{1}{C_{OH^-}C_{H^+}}=10^{\frac{55\,900}{19{,}14\cdot 298}+\frac{80{,}5}{19{,}14}}=10^{14}.$$

Зыходзячы з гэтых даных і ўмовы $C_{OH^-}=C_{H^+}$, будзем мець ужо вядомыя суадносіны

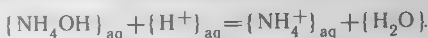
$$C_{OH^-}=C_{H^+}=10^{-7}\ \text{кмоль/м}^3\ (\text{pH}=7), \qquad (10.6)$$

што справядліва толькі для нейтральных водных раствораў ці для чыстай вады. Адсюль вынікае, што растворы эквімалярных колькасцей моцных кіслот і асноў маюць pH=7, г. зн. нейтральныя (адсюль рэакцыі нейтралізацыі).

10.2. ГІДРОЛІЗ СОЛЕЙ

Паколькі працэс (10.4) абарачальны, то магчыма рашэнне і зваротнай задачы вызначэння рэакцыі (кіслая, нейтральная або шчолачная) воднага раствору хларыду натрыю. Вынік будзе такі ж, як і ў (10.6), г. зн. водны раствор NaCl мае нейтральную рэакцыю, як і чыстая вада. Іншымі словамі, *гідроліз солі, утворанай моцнай кіслатой і моцнай асновай, не ідзе.*

Разгледзім выпадак (10.2), калі соль утворана пры ўзаемадзеянні слабай асновы NH_4OH і моцнай кіслаты:



$$\{NH_4OH\}_{aq}+\{H^+\}_{aq}=\{NH_4^+\}_{aq}+\{H_2O\}.$$

Выкарыстоўваючы тэрмадынамічныя характарыстыкі з табліц, для дадзенай раўнавагі знаходзім

$$-RT\ln K_c=-51\,354-T4{,}67,$$

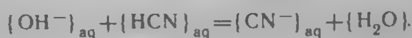
адкуль разлічваем канстанту раўнавагі пры 298 K:

$$K_C=\frac{C_{NH_4^+}}{C_{NH_4OH}C_{H^+}}=10^{\frac{51\,354}{19{,}14\cdot 298}+\frac{4{,}67}{19{,}14}}\approx 10^9.$$

Калі кіслата і аснова ўзяты ў эквімалярных колькасцях, г. зн. $C_{NH_4OH}=C_{H^+}$ або $C_{NH_4OH}=C_{HCl}$, а канцэнтрацыя ўтворанай солі $C_{NH_4^+}\approx C_{NH_4Cl}$ роўна 1 кмоль/м^3, то

$C_{H^+}=\sqrt{10^{-9}}=10^{-4,5}$ кмоль/м^3 (pH= 4,5). Гэта азначае, што водны раствор NH_4Cl мае кіслую рэакцыю (pH<7). Такім чынам, *пры гідролізе солі, утворанай слабай асновай і моцнай кіслатой, водны раствор мае кіслую рэакцыю.*

Разгледзім рэакцыю паміж моцнай асновай NaOH і слабай кіслатой HCN, якая працякае па тыпу раўнавагі (10.3):



$$\{OH^-\}_{aq}+\{HCN\}_{aq}=\{CN^-\}_{aq}+\{H_2O\}.$$

Выходзячы са стандартных тэрмадынамічных даных, маем

$$-RT \ln K_c = -10\,290 - T\,69{,}6,$$

адсюль пры 298 K

$$K_c = \frac{C_{CN^-}}{C_{OH^-} C_{HCN}} = 10^{-\frac{10\,290}{19{,}14 \cdot 298} + \frac{69{,}6}{19{,}14}} = 10^{5{,}4}.$$

Калі кіслата і аснова ўзяты ў эквімалярных колькасцях, г. зн. $C_{OH^-} = C_{HCN}$, і канцэнтрацыя ўтворанай солі роўна 1 кмоль/м^3, то $C_{OH^-} = 10^{-2{,}7}$ кмоль/м^3, адкуль канцэнтрацыя іонаў вадароду

$$C_{H^+} = 10^{-(14-2{,}7)} = 10^{-11{,}3} \text{ кмоль/м}^3 \qquad (\text{pH} = 11{,}3).$$

Атрыманы вынік (pH > 7) сведчыць аб шчолачнай рэакцыі асяроддзя, якая ўзнікае пры растварэнні NaCN. Такім чынам, *пры гідролізе солі, утворанай моцнай асновай і слабай кіслатой, водны раствор набывае шчолачную рэакцыю.*

Прыкладам узаемадзеяння кіслаты і асновы, якія ўяўляюць сабой слабыя электраліты (10.5), можа служыць рэакцыя

$$\{NH_4OH\}_{aq} + \{H_2CO_3\}_{aq} = \{NH_4^+\}_{aq} + \{HCO_3^-\}_{aq} + \{H_2O\}.$$

Паколькі NH_4OH і H_2CO_3 існуюць толькі ў разбаўленых растворах, а пры канцэнтраванні распадаюцца з утварэннем NH_3, CO_2 і H_2O, больш строга гэты працэс можна запісаць так:

$$(NH_3) + (CO_2) + \{H_2O\} = \{NH_4^+\}_{aq} + \{HCO_3^-\}_{aq},$$

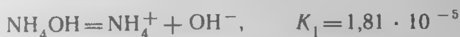
для якога $-RT \ln K_c = -98\,370 + T268{,}2$ і пры 298 K

$$K_c = \frac{C_{NH_4^+} C_{HCO_3^-}}{p_{NH_3} p_{CO_2}} = 10^{3{,}2}.$$

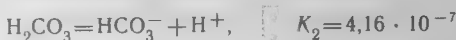
Гэта значыць, што пры гідролізе солі NH_4HCO_3, канцэнтрацыя якой у растворы роўна 1 кмоль/м^3, утвараюцца газападобныя NH_3 і CO_2, парцыяльны ціск якіх роўны 25 гПа пры 25 °C і 600 гПа пры 80 °C. Атрыманыя вынікі сведчаць аб тым, што гідроліз аднамалярнага раствору NH_4HCO_3 ужо пры хатняй тэмпературы ідзе глыбока,

а пры вывядзенні газападобных NH_3 і CO_2 — да канца. Адсюль вынікае, што *гідроліз солей, утвораных слабымі кіслатой і асновай, ідзе глыбока, звычайна да канца.*

Што тычыцца рэакцыі асяроддзя раствораў солей, утвораных слабымі кіслатой і асновай, то гэта пытанне вырашаецца праз параўнанне ступеней электралітычнай дысацыяцыі ўтвараемых пры гідролізе кіслаты і асновы. Так, у разглядаемым прыкладзе значэнні канстант электралітычнай дысацыяцыі



$$NH_4OH = NH_4^+ + OH^-, \qquad K_1 = 1{,}81 \cdot 10^{-5}$$



$$H_2CO_3 = HCO_3^- + H^+, \qquad K_2 = 4{,}16 \cdot 10^{-7}$$

дазваляюць заключыць, што канцэнтрацыя гідраксід-іонаў некалькі большая за канцэнтрацыю іонаў вадароду ($K_1 > K_2$). Такім чынам, раствор за кошт гідролізу ў ім солі NH_4HCO_3 павінен мець слабашчолачную рэакцыю.

Такім чынам, глыбіня працэсу гідролізу солей вызначаецца перш за ўсё прыродай солі. Колькаснай мерай гідролізу, як і любога хімічнага ўзаемадзеяння, з'яўляецца работа рэакцыі або змяненне энергіі Гібса:

$$\Delta G^0_{гідр} = \Delta H^0_{гідр} - T\Delta S^0_{гідр}.$$

Асноўным рабочым інструментам гэтай меры з'яўляецца канстанта гідролізу

$$K_{гідр} = e^{-\frac{\Delta G^0_{гідр}}{RT}} = \exp\left(-\frac{\Delta G^0_{гідр}}{RT}\right),$$

ведаючы якую можна вызначыць ступень гідролізу солі:

$$\beta_1 = \frac{C_{OH^-}}{C^0_{солі}} \quad \text{ці} \quad \beta_2 = \frac{C_{H^+}}{C^0_{солі}}.$$

Тут β_1 адносіцца да раўнавагі (10.3), а β_2 — да раўнавагі (10.2). Сувязь паміж β, канстантай гідролізу $K_{гідр}$ і зыходнай канцэнтрацыяй солі $C^0_{солі}$ для двух тыпаў раўнавагі выражаюць суадносінамі

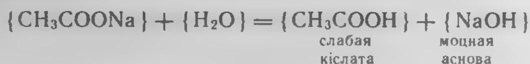
$$K_{гідр} = C_{солі} \frac{\beta^2}{1-\beta}$$

і, калі $\beta \ll 1$,

$$\beta = \sqrt{\frac{K_{гідр}}{C^0_{солі}}}. \qquad (10.7)$$

З суадносін (10.7) вынікае, што чым больш разбаўлены раствор солі, тым вышэй ступень яе гідролізу.

Для практычных мэт важна ведаць велічыню гідролізу, а таксама суадносіны $K_{гідр}$, K_{HR} і K_{ROH} (канстанты дысацыяцыі слабых асновы ці кіслаты). Разгледзім паслядоўна прыклады раўнаважнага гідролізу. Так, пры гідролізе воцатнакіслага натрыю, утворанага слабай кіслатой і моцнай асновай,



або ў іоннай форме

мае месца лішак іонаў OH^- у параўнанні з іонамі H^+, і раствор набывае шчолачную рэакцыю. Запішам і пераўтворым $K_{гідр}$ гэтай раўнавагі:

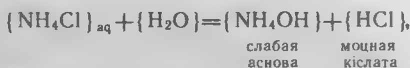
$$K_{гідр} = \frac{C_{CH_3COOH} C_{OH^-} C_{H^+}}{C_{CH_3COO^-} C_{H^+}} = \frac{C_{CH_3COOH}}{C_{CH_3COO^-} C_{H^+}} K_w = \frac{K_w}{K_{сл.\,кісл}}.$$

У агульным выглядзе

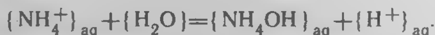
$$K_{гідр} = \frac{K_w}{K_{ROH}} \qquad (10.8)$$

(тут ROH — гідраксід, які з'яўляецца слабай кіслатой).

Другі прыклад тычыцца гідролізу солі, утворанай моцнай кіслатой і слабай асновай:



у іоннай форме

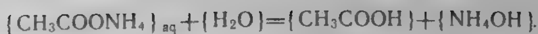


Запішам і пераўтворым $K_{гідр}$ гэтай солі:

$$K_{гідр} = \frac{C_{NH_4OH} C_{H^+} C_{OH^-}}{C_{NH_4^+} C_{OH^-}} = \frac{K_w}{K_{асн}} = \frac{K_w}{K_{ROH}}. \qquad (10.9)$$

У агульным выглядзе суадносіны (10.9) падобныя на (10.8), аднак у выпадку (10.9) ROH — слабая аснова.

Трэці прыклад тычыцца гідролізу солі, утворанай слабымі кіслатой і асновай:



$$\{CH_3COONH_4\}_{aq} + \{H_2O\} = \{\underset{\text{слабая кіслата}}{CH_3COOH}\} + \{\underset{\text{слабая аснова}}{NH_4OH}\}.$$

Паколькі соль цалкам дысацыіруе, можна запісаць

$$\{CH_3COO^-\}_{aq} + \{NH_4^+\}_{aq} + \{H_2O\} = \{CH_3COOH\}_{aq} + \{NH_4OH\}_{aq}. \quad (10.10)$$

Запішам і пераўтворым $K_{гідр}$ гэтай солі:

$$K_{гідр} = \frac{C_{CH_3COOH}C_{NH_4OH}}{C_{CH_3COO^-}C_{NH_4^+}} = \frac{K_w}{K_{CH_3COOH}K_{NH_4OH}}$$

або

$$K_{гідр} = \frac{K_w}{K_{кісл}K_{асн}}.$$

Ступень гідролізу β для раўнавагі тыпу (10.10) можа быць выражана суадносінамі

$$\beta = \frac{C_{CH_3COOH}}{C^0_{солі}} = \frac{C_{NH_4OH}}{C^0_{солі}}.$$

Канцэнтрацыі ўсіх удзельнікаў рэакцыі гідролізу можна выразіць праз $C^0_{солі}$ і β, тады

$$C_{CH_3COO^-} = C_{NH_4^+} = C^0_{солі}(1-\beta); \quad C_{CH_3COOH} = C_{NH_4OH} = C^0_{солі}\beta,$$

адсюль

$$K_{гідр} = \left(\frac{\beta}{1-\beta}\right)^2$$

або

$$\beta = \frac{\sqrt{K_{гідр}}}{1+\sqrt{K_{гідр}}},$$

г. зн. не залежыць ад канцэнтрацыі солі.

У якасці прыкладаў да разгледжанага матэрыялу прывядзём рашэнні некалькіх задач.

Задача 1. Вызначыць канстанту і ступень гідролізу CH_3COONa ў сантымалярным (0,01 *M*) растворы, калі канстанта дысацыяцыі воцатнай кіслаты K_{CH_3COOH} роўна $1{,}85 \cdot 10^{-5}$.

Р а ш э н н е.

$$K_{гідр} = \frac{10^{-14}}{1{,}85 \cdot 10^{-5}} = 5{,}4 \cdot 10^{-10},$$

$$\beta = \sqrt{\frac{K_{гідр}}{C^0_{солі}}} = \sqrt{\frac{5{,}4 \cdot 10^{-10}}{0{,}01}} = 2{,}3 \cdot 10^{-4} (0{,}023\ \%).$$

Задача 2. Вызначыць канстанту і ступень гідролізу воцатнакіслага аніліну $CH_3COOC_6H_5NH_3$, калі вядомы наступныя значэнні канстант дысацыяцыі:

$$\{CH_3COOH\}_{aq}=\{CH_3COO^-\}_{aq}+\{H^+\}_{aq}, \qquad K_{кісл}=1{,}85\cdot10^{-5},$$

$$\{C_6H_5NH_3OH\}_{aq}=\{C_6H_5NH_3^+\}_{aq}+\{OH^-\}_{aq}, \qquad K_{асн}=4{,}5\cdot10^{-10}.$$

Рашэнне.

$$K_{гідр}=\frac{K_w}{K_{кісл}K_{асн}}=\frac{10^{-14}}{1{,}85\cdot10^{-5}\cdot4{,}5\cdot10^{-10}}=1{,}2,$$

$$\beta=\frac{\sqrt{K_{гідр}}}{1+\sqrt{K_{гідр}}}=\frac{\sqrt{1{,}2}}{1+\sqrt{1{,}2}}=0{,}52\ \ (52\ \%).$$

Разгледзім пытанне аб колькасным вызначэнні pH гідролізу солевых раствораў на прыкладзе гідролізу NH_4Cl:

$$\{NH_4^+\}_{aq}+\{H_2O\}=\{NH_4OH\}_{aq}+\{H^+\}_{aq}. \qquad (10.11)$$

Калі вядомы канстанты гідролізу $K_{гідр}$ і канцэнтрацыя солі $C_{солі}$, то для вызначэння канцэнтрацыі іонаў вадароду C_{H^+} і pH гідролізу складаем сістэму ўраўненняў, невядомымі ў якіх з'яўляюцца канцэнтрацыі рэагуючых рэчываў працэсу (10.11).

Запісваем выраз для канстанты гідролізу:

$$K_{гідр}=\frac{C_{NH_4OH}C_{H^+}}{C_{NH_4^+}} \qquad (10.12)$$

і для канцэнтрацыі солі ў растворы:

$$C^0_{солі}=C_{NH_4OH}+C_{NH_4^+}, \qquad (10.13)$$

$$C^0_{солі}=C_{Cl^-}. \qquad (10.14)$$

Чацвёртае ўраўненне атрымаем з умовы электранейтральнасці раствору, г. зн. з умовы роўнасці сум канцэнтрацый іонаў аднаго і другога знакаў:

$$C_{NH_4^+}+C_{H^+}=C_{OH^-}+C_{Cl^-}. \qquad (10.15)$$

Пятае ўраўненне — іонны здабытак вады:

$$K_w=C_{H^+}C_{OH^-}. \qquad (10.16)$$

У выніку маем пяць ураўненняў з пяццю невядомымі. Можна некалькі спрасціць задачу. Калі ўспомніць, што

ў канкрэтным прыкладзе раствор NH_4Cl мае кіслую рэакцыю, значыць у ім $C_{H^+} > C_{OH^-}$. Гэта азначае, што ва ўраўненні (10.15) можна ігнараваць член C_{OH^-} і цалкам выключыць ураўненне (10.16). Рашаючы сумесна ўраўненні (10.12) — (10.15), атрымаем

$$2C_{H^+} = -K_{гідр} + \sqrt{K^2_{гідр} + 4C^0_{солі}K_{гідр}}. \quad (10.17)$$

Аналізуючы ўраўненне (10.17), можна заключыць, што калі канстанта гідролізу вельмі малая ($K_{гідр} \ll 1$), а канцэнтрацыя солі ў растворы дастаткова вялікая, то ўраўненне (10.17) прыме выгляд

$$C_{H^+} = \sqrt{K_{гідр}C^0_{солі}}. \quad (10.18)$$

Відавочна, што для солей, якія даюць у растворы шчолачную рэакцыю,

$$C_{OH^-} = \sqrt{K_{гідр}C^0_{солі}}. \quad (10.19)$$

У разгледжаным прыкладзе (10.11) канстанта гідролізу NH_4Cl $K_{гідр} = 4{,}3 \cdot 10^{-9}$. Няхай канцэнтрацыя солі $C_{солі} = 0{,}01$ кмоль/м^3, тады, выкарыстаўшы ўраўненне (10.17), атрымаем $2C_{H^+} = -4{,}3 \cdot 10^{-9} + \sqrt{1{,}84 \cdot 10^{-17} + 1{,}72 \cdot 10^{-10}} = 13 \cdot 10^{-6}$ кмоль/м^3. Відавочна, што ў дадзеным выпадку можна карыстацца прыбліжаным ураўненнем (10.18) або (10.19):

$$C_{H^+} = \sqrt{4{,}3 \cdot 10^{-9} \cdot 10^{-2}} = 6{,}5 \cdot 10^{-6} \text{ кмоль/м}^3, \ (pH = 5{,}2).$$

Насупраць, у задачы 2 канцэнтрацыя іонаў вадароду можа быць вылічана з выкарыстаннем дакладнай формулы (10.17). Так, калі канцэнтрацыя солі роўна 0,01 кмоль/м^3 і $K_{гідр} = 0{,}52$, атрымаем $C_{H^+} = 0{,}5(-0{,}52 + \sqrt{0{,}52^2 + 4 \cdot 0{,}52 \cdot 0{,}1}) = 10^{-2}$ кмоль/м^3, г. зн. што раствор мае вельмі кіслую рэакцыю (pH = 2).

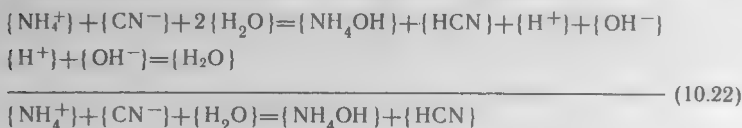
У заключэнне разгледзім так званы *сумесны гідроліз солей*, якія паасобку даюць кіслую і шчолачную рэакцыі ў водным растворы. Дапусцім, што прыгатаваны аднамалярныя растворы дзвюх солей, адна з якіх дае кіслую рэакцыю (NH_4Cl)

$$-RT \ln \frac{C_{H^+}C_{NH_4OH}}{C_{NH_4^+}} = 51\,350 + T4{,}7 \ (pH = 4{,}5), \quad (10.20)$$

а другая — шчолачную ($NaCN$)

$$-RT\ln\frac{C_{OH^-}C_{HCN}}{C_{CN^-}}=10\,290+T69{,}6\ \ (pH=11{,}7). \qquad (10.21)$$

Калі аб'яднаць рэакцыі гідролізу ў адзіную сістэму, то хімічны працэс у ёй будзе сумай рэакцый (10.20), (10.21) і рэакцыі нейтралізацыі іонаў OH^- іонамі H^+:



$$\{NH_4^+\}+\{CN^-\}+2\{H_2O\}=\{NH_4OH\}+\{HCN\}+\{H^+\}+\{OH^-\}$$
$$\{H^+\}+\{OH^-\}=\{H_2O\}$$
$$\overline{\{NH_4^+\}+\{CN^-\}+\{H_2O\}=\{NH_4OH\}+\{HCN\}} \qquad (10.22)$$

$$\Delta G^0_{298}=-R\cdot 298\ln K_{\text{гідр}}=5740+298\cdot 6{,}2=7590\ \text{Дж}.$$

У выніку атрымаўся працэс гідролізу солі, утворанай слабай кіслатой і слабай асновай, які ідзе практычна да канца, дзе $K_{\text{гідр}}=21{,}4$, а ступень гідролізу

$$\beta=[\sqrt{21{,}4}\,]:[1+\sqrt{21{,}4}\,]=0{,}82\ \ (82\,\%).$$

Такім чынам, сумесны гідроліз дзвюх солей, з якіх адна надае раствору кіслую рэакцыю, а другая — шчолачную, зводзіцца ў канчатковым выніку да рэакцыі нейтралізацыі кіслаты і шчолачы, або да рэакцыі гідролізу солі, утворанай слабымі кіслатой і асновай. У прыкладзе (10.22) утвораная слабая аснова NH_4OH устойлівая ў растворы толькі ў вельмі невялікай канцэнтрацыі. Пры павелічэнні канцэнтрацыі газападобны аміяк будзе выдзяляцца і працэс гідролізу пойдзе неабарачальна.

10.3. КРЫВЫЯ ЦІТРАВАННЯ

Як ужо адзначалася ў пачатку главы, гідроліз і нейтралізацыя з'яўляюцца процілегла накіраванымі працэсамі. Прамое ўзаемадзеянне кіслот і асноў з утварэннем солі і вады, называемае *цітраваннем*, шырока выкарыстоўваецца ў лабараторнай практыцы для ўзаемнага вызначэння канцэнтрацыі і колькасці рэагентаў. Залежнасць pH цітруемага раствору ад колькасці дабаўляемага рэагенту называюць *крывой цітравання*. Велічыню pH раствору вызначаюць з дапамогай індыкатараў або інструментальнымі метадамі (па электрычнай праводнасці, па ЭРС гальванічнага элемента, спектрафотаметрычна і г. д.). Роўнаму ліку эквівалентаў кіслаты і асновы ў растворы адпавядае *эквівалентны пункт*.

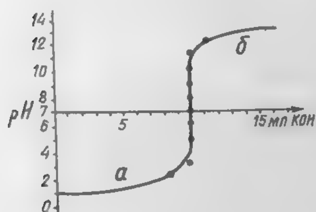
Разгледзім выпадак цітравання моцнай кіслаты моцнай асновай (або наадварот). Дапусцім, саляную кіслату

HCl цітруюць шчолаччу NaOH. У табл. 10.1 прыведзены вынікі асобных этапаў такога цітравання пры зыходнай колькасці кіслаты 10 мл (для прастаты павелічэнне аб'ёму

Табл. 10.1. **Даныя па цітраванні кіслаты шчолаччу**

Дабаўляемая шчолач, мл	pH раствору	Дабаўляемая шчолач, мл	pH раствору
0	1	0,00009	8
9	2	0,0009	9
0,9	3	0,009	10
0,09	4	0,09	11
0,009	5	0,9	12
0,0009	6	9	13
0,00009	7		

раствору не бяром у разлік). Даныя табл. 10.1 можна паказаць у выглядзе графіка залежнасці pH раствору ад колькасці дабаўляемага рэактыву (рыс. 10.3.1).



Рыс. 10.3.1. Крывая цітравання моцнай кіслаты моцнай асновай: *а* — кіслыя растворы; *б* — шчолачныя.

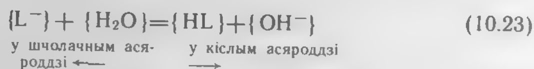
Паблізу эквівалентнага пункта (pH = 7) дабаўленне мізэрных колькасцей рэагентаў рэзка змяняе pH раствору. Таму пераход цераз мяжу эквівалентнасці, вызначэнне эквівалентнага пункта лёгка ажыццявіць з дапамогай розных сродкаў і ў першую чаргу хімічна, з дапамогай *індыкатараў*.

Індыкатары — рэчывы, якія змяняюць сваю афарбоўку ў залежнасці ад канцэнтрацыі іонаў вадароду ў растворы. Кожны індыкатар характарызуецца азначанай вузкай вобласцю значэнняў pH, у якой яго колер змяняецца.

Заснавальнікамі *тэорыі індыкатараў* [Оствальд (1891), Гантч (1907), Б'ерум (1918)] устаноўлена, што арганічныя рэчывы існуюць у залежнасці ад асяроддзя ў выглядзе асноўнай ці кіслотнай форм. Напрыклад, фенолфталеін мае наступную будову:

кіслотная форма без колеру — асноўная форма малінавая

Кіслотная форма фенолфталеіну (HL) уяўляе сабой слабую арганічную кіслату, а асноўная (NaL) — соль гэтай кіслаты, якая цалкам дысацыіруе ў растворы. Паколькі соль NaL утворана моцнай асновай (NaOH) і слабай арганічнай кіслатой (HL), яна падвяргаецца гідролізу:



$$\{L^-\} + \{H_2O\} = \{HL\} + \{OH^-\} \qquad (10.23)$$

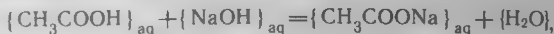
Раўнавага гідролізу (10.23) мае ўласнае значэнне pH, якое і вызначае граніцу пераходу афарбоўкі. Яна зрушваецца ўправа або ўлева ў залежнасці ад лішку ці недахопу іонаў вадароду ў растворы.

Калі зноў вярнуцца да рыс. 10.3.1, то звяртае на сябе ўвагу факт рэзкага змянення pH раствору паблізу ад эквівалентнага пункта. Гэты ўчастак ахоплівае вобласць значэнняў pH ад 3 да 11. Такім чынам, для цітравання моцнай кіслаты асновай (і наадварот) падыходзяць амаль усе індыкатары, прыведзеныя ў табл. 10.2 (падрабязней гл. табл. X дадатку).

Табл. 10.2. **Пераходы афарбоўкі індыкатараў**

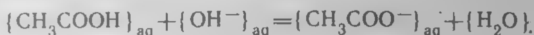
Індыкатар	Дыяпазон pH пераходу афарбоўкі	Афарбоўка	
		у кіслаце	у шчолачы
Метылавы аранжавы	3,1— 4,4	Чырвоная	Жоўтая
Бромкрэзолавы зялёны	3,8— 5,4	Жоўтая	Блакітная
Бромкрэзолавы пурпурны	5,2— 6,8	»	Пурпурная
Бромтымолавы сіні	6,0— 7,6	»	Блакітная
Крэзолавы чырвоны	7,2— 8,8	»	Чырвоная
Фенолфталеін	8,3—10,0	Без колеру	»
Алізарынавы жоўты	10,0—12,0	Жоўтая	Ліловая

Іншая карціна ўзнікае ў выпадку цітравання слабай асновы моцнай кіслатой, або слабай кіслаты моцнай асновай, напрыклад:



$$\{CH_3COOH\}_{aq} + \{NaOH\}_{aq} = \{CH_3COONa\}_{aq} + \{H_2O\},$$

або ў іоннай форме



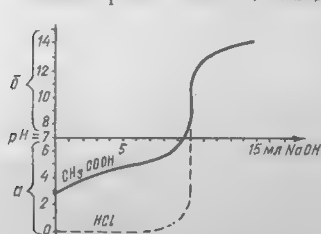
$$\{CH_3COOH\}_{aq} + \{OH^-\}_{aq} = \{CH_3COO^-\}_{aq} + \{H_2O\}.$$

Слабая воцатная кіслата толькі нязначна дысацыіравана ў водным растворы $K_{CH_3COOH} = 1{,}85 \cdot 10^{-5}$. Таму калі 0,1 *М* раствору HCl мае pH = 1, то для 0,1 *М* раствору CH_3COOH pH = 3, паколькі $C_{H^+} = \sqrt{K_{CH_3COOH} C^0} = \sqrt{1{,}85 \cdot 10^{-5} \cdot 0{,}1} = 10^{-2{,}9}$. Калі да 10 мл 0,1 *М* раствору воцатнай кіслаты дадаць 0,1 мл 0,1 *М* NaOH, то гэта будзе адпавядаць гідролізу 0,1 *М* раствору солі CH_3COONa. Канцэнтрацыя гідраксід-іонаў у дадзеным растворы

$$C_{OH^-} = \sqrt{K_{гідр} C_{солі}} = \sqrt{5{,}4 \cdot 10^{-10} \cdot 0{,}1} = 7{,}4 \cdot 10^{-6},$$

адкуль pH = 9, г. зн. раствор будзе мецц шчолачную рэакцыю. Узгадаем і тое, што пры змяшэнні роўных аб'ёмаў 0,1 *М* раствораў моцных электралітаў HCl і NaOH раствор будзе нейтральны (pH = 7).

Графічная залежнасць pH раствору CH_3COOH пры паступовым дабаўленні да яго раствору NaOH прадстаўлена на рыс. 10.3.2. Як відаць з гэтага рысунка, у выпадку цітравання воцатнай кіслаты інтэрвал значэнняў pH у вобласці эквівалентнасці вельмі вузкі — ад 7 да 10. З пералі-



Рыс. 10.3.2. Крывая цітравання слабай кіслаты моцнай асновай:
а — кіслыя растворы; *б* — шчолачныя растворы.

чаных у табл. 10.2 індыкатараў для вызначэння эквівалентнага пункта падыходзяць толькі крэзолавы чырвоны і фенолфталеін. Чым слабейшая кіслата, тым менш выразны эквівалентны пункт, тым больш вузкі інтэрвал значэнняў pH і менш надзейны спосаб цітравання.

10.4. БУФЕРНЫЯ РАСТВОРЫ

Буферныя растворы састаўляюць з сумесі слабай кіслаты або слабай асновы і адпаведнай ім солі, *pH гэтых раствораў амаль не змяняецца пры дабаўленні невялікіх колькасцей моцных кіслот і асноў.* Напрыклад, буферным дзеяннем валодае раствор $CH_3COOH + CH_3COONa$. З канстанты электралітычнай дысацыяцыі кіслаты

$$K_c = \frac{C_{CH_3COO^-} C_{H^+}}{C_{CH_3COOH}}$$

знаходзім

$$C_{H^+} = K_c \frac{C_{CH_3COOH}}{C_{CH_3COO^-}}. \qquad (10.24)$$

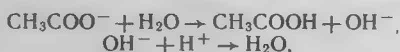
Паколькі слабая воцатная кіслата дысацыіруе на іоны мала, а яе соль цалкам, то з дастатковай ступенню дакладнасці можам прыняць

$$C_{CH_3COO^-} = C_{CH_3COONa}. \qquad (10.25)$$

Зрабіўшы падстаноўку выразу (10.25) у (10.24), атрымаем

$$C_{H^+} = K_c \frac{C_{CH_3COOH}}{C_{CH_3COONa}}. \qquad (10.26)$$

Калі да гэтага буфернага раствору дадаць крыху моцнай кіслаты (напрыклад, HCl), то раўнавага гідролізу солі CH_3COONa зрушыцца ў напрамку CH_3COOH:



$$CH_3COO^- + H_2O \rightarrow CH_3COOH + OH^-,$$
$$OH^- + H^+ \rightarrow H_2O,$$

г. зн. на велічыню x павялічыцца канцэнтрацыя CH_3COOH у растворы і на такую ж велічыню зменшыцца канцэнтрацыя солі, тады

$$C'_{H^+} = K_c \frac{C_{CH_3COOH} + x}{C_{CH_3COO^-} - x}. \qquad (10.27)$$

Калі $C_{кісл}$ і $C_{солі}$ параўнальныя і дастаткова вялікія, а значэнне x малое, то розніца паміж (10.27) і (10.26) нязначная, і pH буфернага раствору зменіцца мала.

Прыклад. Маем 10 мл раствору, які ўтрымлівае $C_{CH_3COOH}=1$ кмоль/м³ і $C_{CH_3COONa}=1$ кмоль/м³ ($K_c=1{,}85\cdot10^{-5}$). Тады $C_{H^+}=1{,}85\cdot10^{-5}$ кмоль/м³ (pH=4,7).

Дададзім 0,1 мл 10 М раствору салянай кіслаты (што раўназначна дабаўленню 1 мл 1 М кіслаты, што практычна не змяняе аб'ёму раствору). У выніку 0,1 частка солі ператворыцца ў кіслату, г. зн. канцэнтрацыя кіслаты CH_3COOH узрасце на 10 %, а канцэнтрацыя солі CH_3COONa зменшыцца на 10 %:

$$C_{H^+}=1{,}85\cdot10^{-5}\,\frac{1+0{,}1}{1-0{,}1}=2{,}26\cdot10^{-5}\ \text{кмоль/м}^3\ (\text{pH}=4{,}6).$$

Параўнаўшы значэнні pH да і пасля дабаўлення салянай кіслаты, бачым, што яны зменшыліся ад 4,7 да 4,6, хаця колькасць дабаўленай кіслаты саставіла 10 % ад зыходнай.

У той жа час, калі да 10 мл чыстай вады (pH=7) дадаць 0,1 мл 10 М салянай кіслаты, то pH будзе роўным нулю.

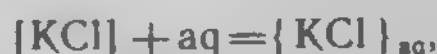
У лабараторнай практыцы буферныя растворы выкарыстоўваюць у якасці эталонаў велічыні pH, пры вызначэнні канцэнтрацыі вадародных іонаў шляхам супастаўлення колеру эталона і даследуемага раствору пасля дабаўлення індыкатара.

Глава 11. РАСТВАРАЛЬНАСЦЬ ЭЛЕКТРАЛІТАЎ

Растваральнасць гідраксідаў і солей. Здабытак растваральнасці малараставральных электралітаў. Уплыў на растваральнасць адна- і розпаіменных іонаў. Салявы эфект.

11.1. РАСТВАРАЛЬНАСЦЬ ГІДРАКСІДАЎ І СОЛЕЙ

Растваральнасць рэчыва вызначаюць яго раўнаважным утрыманнем у адзінцы аб'ёму ці масы растваральніка або насычанага раствору. Часцей растваральнасць выражаюць у масавых долях. Форма запісу працэсу растварэння можа адлюстроўваць або сам факт пераходу ў раствор



$$[\text{KCl}]+\text{aq}=\{\text{KCl}\}_{\text{aq}},$$

або больш дэталёвую карціну электралітычнай дысацыяцыі

$$[\text{KCl}]+\text{aq}=\{\text{K}^+\}_{\text{aq}}+\{\text{Cl}^-\}_{\text{aq}}.$$

Растваральнасць солей і гідраксідаў розная. Так, солі і гідраксіды шчолачных металаў з'яўляюцца моцнымі электралітамі і ў пераважнай большасці добра раства-

раюцца ў вадзе. Добра растваральныя асновы ўтвараюць элементы II групы — барый і стронцый; гідраксід кальцыю з'яўляецца сярэднерастваральным, магній і берылій утвараюць маларастваральныя формы гідраксідаў. Асновы ўсіх астатніх металаў уяўляюць сабой маларастваральныя злучэнні.

Гідраксіды кіслотнага тыпу тыпова неметалічных элементаў звычайна добра растваральныя. Да іх належаць вышэйшыя кіслоты хлору ($HClO_4$), серы (H_2SO_4), азоту (HNO_3), фосфару (H_3PO_4). Па меры зніжэння ступені акіслення цэнтральных атамаў аніёнаў кіслотныя ўласцівасці гідраксідаў змяншаюцца і растваральнасць зніжаецца. Элементы Б-падгруп, якія ў свабодным стане з'яўляюцца металамі, як правіла, утвараюць маларастваральныя гідраксіды нават у выпадку высокіх ступеней акіслення, прыкладам можа служыць вальфрамавая кіслата (H_2WO_4). Толькі вышэйшыя гідраксіды металаў Б-падгруп VI і VII груп — хромавыя (H_2CrO_4 і $H_2Cr_2O_7$) і марганцавая ($HMnO_4$) кіслоты — характарызуюцца высокай растваральнасцю.

Па растваральнасці солі класіфікуюцца вельмі складана. У табл. 11.1—11.4 прыведзена кароткая характарыстыка хларыдаў, сульфатаў, нітратаў і карбанатаў шчолачных і шчолачназямельных металаў.

Табл. 11.1 **Растваральнасць хларыдаў пры 20 °С. г/100 г H_2O**

Хларыд	Растваральнасць	Хларыд	Растваральнасць
$LiCl \cdot H_2O$	83,2	$BeCl_2 \cdot 4H_2O$	72,8
$NaCl$	35,9	$MgCl_2 \cdot 6H_2O$	54,8
KCl	34,4	$CaCl_2 \cdot 6H_2O$	74,5
$RbCl$	91,1	$SrCl_2 \cdot 6H_2O$	53,1
$CsCl$	186,5	$BaCl_2 \cdot 6H_2O$	36,2

Табл. 11.2. **Растваральнасць сульфатаў пры 20 °С, г/100 г H_2O**

Сульфат	Растваральнасць	Сульфат	Растваральнасць
$Li_2SO_4 \cdot H_2O$	34,7	$BeSO_4 \cdot 4H_2O$	40,0
$Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$	19,2	$MgSO_4 \cdot 7H_2O$	35,1
K_2SO_4	11,1	$CaSO_4 \cdot 2H_2O$	0,79
Rb_2SO_4	48,2	$SrSO_4$	$1{,}14 \cdot 10^{-2}$
Cs_2SO_4	178,7	$BaSO_4$	$2{,}3 \cdot 10^{-4}$

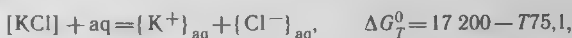
Табл. 11.3. **Растваральнасць нітратаў пры 20 °C, г/100 г H_2O**

Нітрат	Растваральнасць	Нітрат	Растваральнасць
$LiNO_3 \cdot 3H_2O$	70,0	$Be(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$	107,0
$NaNO_3$	87,6	$Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	73,3
KNO_3	31,6	$Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$	128,8
$RbNO_3$	53,5	$Sr(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$	70,4
$CsNO_3$	23,0	$Ba(NO_3)_2$	9,05

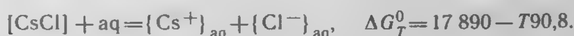
Табл. 11.4. **Растваральнасць карбанатаў пры 20 °C, г/100 г H_2O**

Карбанат	Растваральнасць	Карбанат	Растваральнасць
Li_2CO_3	1,32	$MgCO_3 \cdot 3H_2O$	$7.0 \cdot 10^{-2}$
$Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$	21,8	$MgCO_3$	$9,4 \cdot 10^{-3}$
$K_2CO_3 \cdot 1,5H_2O$	111,0	$CaCO_3$	$1,3 \cdot 10^{-3}$
$Rb_2CO_3 \cdot H_2O$	69,0	$SrCO_3$	$1,0 \cdot 10^{-3}$
$Cs_2CO_3 \cdot 3,5H_2O$	210,0	$BaCO_3$	$1,7 \cdot 10^{-3}$

З табл. 11.1 відаць, што хларыды элементаў I і II А-падгруп добра раствараюцца ў вадзе. Растваральнасць знаходзіцца ў складанай залежнасці ад іх стану і размяшчэння другога элемента солі ў перыядычнай сістэме. Так, растваральнасць хларыдаў шчолачных металаў праходзіць праз мінімум, дасягаючы найменшага значэння ў выпадку KCl, а найбольшага — у CsCl. З энергетычнага пункту гледжання растваральнасць хларыдаў некаторых шчолачных металаў звязана з тэмпературай наступным чынам:



$$[KCl] + aq = \{K^+\}_{aq} + \{Cl^-\}_{aq}, \qquad \Delta G_T^0 = 17\,200 - T75,1,$$



$$[CsCl] + aq = \{Cs^+\}_{aq} + \{Cl^-\}_{aq}, \qquad \Delta G_T^0 = 17\,890 - T90,8.$$

Параўнаўшы гэтыя працэсы, бачым, што адрозненне ў растваральнасці солей вызначаецца перавышэннем энтрапіі растварэння CsCl над энтрапіяй растварэння KCl на 15,7 э. а., што тлумачыцца большымі памерамі іона цэзію, чым іонаў калію.

Растваральнасць дыхларыдаў элементаў II А-падгрупы носіць іонны характар. Хларыды могуць быць не толькі бязводнымі солямі, але і крышталегідратамі з розным утрыманнем крышталізацыйнай вады. Тэмпературная залежнасць растваральнасці трыхларыдаў (напрыклад, $AlCl_3$, $FeCl_3$) дадаткова ўскладняецца гідролізам гэтых солей, а таксама комплексаўтварэннем у растворы.

Як вынікае з табл. 11.2, сульфаты шчолачных металаў добра растваральныя. Наяўнасць крышталегідратаў у сульфатаў літыю і натрыю спрыяе іх растваральнасці. Аднак у сульфатаў шчолачназямельных металаў, размешчаных у той жа паслядоўнасці, растваральнасць рэзка змяншаецца.

Нітраты — солі азотнай кіслаты, з'яўляюцца высокарастваральнымі (табл. 11.3), іх растваральнасць падпарадкоўваецца іншай заканамернасці, чым для хларыдаў і сульфатаў.

З табл. 11.4 вынікае, што растваральнасць карбанатаў высокая толькі ў выпадку шчолачных металаў, акрамя літыю.

Насупраць, карбанаты шчолачназямельных металаў і практычна ўсіх астатніх металаў перыядычнай сістэмы — злучэнні маларастваральныя.

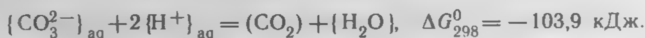
Варта адзначыць, што кіслыя і асноўныя солі па растваральнасці звычайна істотна адрозніваюцца ад сярэдніх. Так, кіслыя солі шчолачназямельных металаў маюць значна большую растваральнасць, чым сярэднія, а асноўныя — наадварот.

Разгледзім некаторыя прыклады хімічных рэакцый, звязаных з растваральнасцю солей.

Растварэнне солей, утвораных электралітамі рознай сілы; напрыклад, растварэнне Na_2CO_3 ў салянай кіслаце

$$Na_2CO_3 + 2HCl = 2NaCl + CO_2 + H_2O$$

або ў іонна-малекулярнай форме



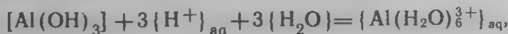
$$\{CO_3^{2-}\}_{aq} + 2\{H^+\}_{aq} = (CO_2) + \{H_2O\}, \quad \Delta G^0_{298} = -103{,}9 \text{ кДж.}$$

Тут рэакцыя неабарачальна ідзе ў напрамку ўтварэння слабай і вельмі нетрывалай вугальнай кіслаты, якая вышэй парогавага значэння канцэнтрацыі раскладаецца, а вуглекіслы газ, што ўтвараецца, рассейваецца ў атмасферы.

Растварэнне солей суправаджаецца комплексаўтварэннем; напрыклад, маларастваральны хларыд серабра ($1{,}8 \cdot 10^{-4}$ г/100 г H_2O) вельмі добра раствараецца пры ўвядзенні ў ваду аміяку:

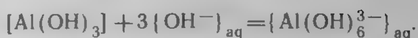
$$[AgCl] + 2(NH_3) = \{Ag(NH_3)_2^+\}_{aq} + \{Cl^-\}_{aq}.$$

Таксама маларастваральны ў вадзе $Al(OH)_3$ лёгка раствараецца як у кіслотах:



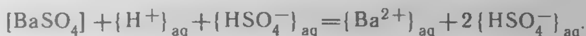
$$[Al(OH)_3] + 3\{H^+\}_{aq} + 3\{H_2O\} = \{Al(H_2O)_6^{3+}\}_{aq},$$

так і ў шчолачах (амфатэрнасць):



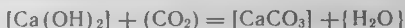
$$[Al(OH)_3]+3\{OH^-\}_{aq}=\{Al(OH)_6^{3-}\}_{aq}.$$

Растваральнасць солей з прычыны ўзаемапераходаў сярэдніх, гідра- і гідраксасолей; напрыклад, маларастваральны $BaSO_4$ ($2{,}4\cdot10^{-4}$ г/100 г H_2O) дастаткова добра раствараецца ў канцэнтраванай сернай кіслаце:



$$[BaSO_4]+\{H^+\}_{aq}+\{HSO_4^-\}_{aq}=\{Ba^{2+}\}_{aq}+2\{HSO_4^-\}_{aq}.$$

Другі прыклад: зацвердзяванне будаўнічай вапны — «вапнавага малака» (густой сумесі $Ca(OH)_2$ з вадой) звязана з узаемадзеяннем



$$[Ca(OH)_2]+(CO_2)=[CaCO_3]+\{H_2O\}$$

і ўтварэннем маларастваральнага сярэдняга карбанату кальцыю. Але ў сырых памяшканнях пры лішку вільгаці сярэдняя соль працягвае паглынаць з навакольнага паветра CO_2 і H_2O, ператвараючыся ў кіслую соль — гідракарбанат кальцыю

$$[CaCO_3]+\{H_2O\}+(CO_2)=[Ca(HCO_3)_2],$$

які дастаткова добра раствараецца ў вадзе

$$[Ca(HCO_3)_2]+aq=\{Ca^{2+}\}_{aq}+2\{HCO_3^-\}_{aq}.$$

Тынк успушваецца і разбураецца.

Цікавасць выклікаюць і солі, што ўтрымліваюць аксідныя катыёны. Прыкладам можа служыць асноўная соль гідраксанітрат вісмуцілу, які ўтвараецца ў выніку рэакцыі гідролізу нітрату вісмуту III:

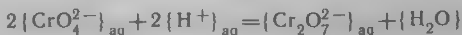
$$2\{Bi(NO_3)_3\}+3\{H_2O\}=[(BiO)_2OHNO_3]+5\{H_2O\}.$$

Пры гэтым гідраксанітрат вісмуцілу як маларастваральны выпадае ў асадак.

Некаторыя солі існуюць як у аднаядзерных, так і ў мнагаядзерных формах. Прыкладам можа служыць пірафасфат $Na_4P_2O_7$, які атрымліваюць гартаваннем кіслага крышталегідрату:

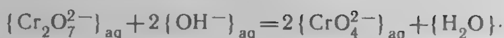
$$2[Na_2HPO_4\cdot xH_2O]\xrightarrow{t^\circ}[Na_4P_2O_7]+(2x+1)(H_2O).$$

Некаторыя мнага- і аднаядзерныя формы ўзаемаператвараюцца ў залежнасці ад pH-асяроддзя, напрыклад, пераходы паміж храматамі і біхраматамі ў кіслых



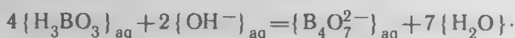
$$2\{CrO_4^{2-}\}_{aq}+2\{H^+\}_{aq}=\{Cr_2O_7^{2-}\}_{aq}+\{H_2O\}$$

або шчолачных растворах



$$\{Cr_2O_7^{2-}\}_{aq}+2\{OH^-\}_{aq}=2\{CrO_4^{2-}\}_{aq}+\{H_2O\}.$$

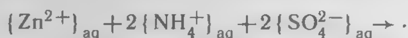
Цікавым з'яўляецца працэс утварэння буры $Na_2B_4O_7\times$ $\times 10H_2O$ — тэтрабарату натрыю. Для гэтай мэты зліваюць растворы ортаборнай кіслаты H_3BO_3 і шчолачы $NaOH$:



$$4\{H_3BO_3\}_{aq}+2\{OH^-\}_{aq}=\{B_4O_7^{2-}\}_{aq}+7\{H_2O\}.$$

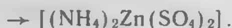
Калі ўзяць борную кіслату і шчолач строга ў стэхіяметрычных адносінах 2 : 1, а раствор, што атрыманы, часткова выпарыць і ахаладзіць, то з яго будуць фарміравацца крышталі буры.

Атрыманне двайных солей, г. зн. такіх комплексных солей, якія пры растварэнні ў вадзе распадаюцца на простыя солі і электралітычна дысацыіруюць па звычайнай схеме. Прыкладам можа служыць двайная сульфатная сернакіслая цынк-аманійная соль $(NH_4)_2Zn(SO_4)_2$, якую можна атрымаць зліццём раствораў стэхіяметрычных колькасцей сульфату цынку і сульфату амонію:



$$\{Zn^{2+}\}_{aq}+2\{NH_4^+\}_{aq}+2\{SO_4^{2-}\}_{aq}\rightarrow.$$

Такі канцэнтраваны раствор упарваюць, ахалоджваюць і з яго крышталізуецца двайная соль



$$\rightarrow[(NH_4)_2Zn(SO_4)_2].$$

11.2. ЗДАБЫТАК РАСТВАРАЛЬНАСЦІ МАЛАРАСТВАРАЛЬНЫХ ЭЛЕКТРАЛІТАЎ

Разгледзім малараставаральныя солі і гідраты, насычаныя растворы якіх вельмі разбаўленыя, і таму іх можна кваліфікаваць як ідэальныя. Такія рэчывы ў сваёй растворанай частцы цалкам дысацыіруюць на іоны, г. зн. малекулярныя формы злучэнняў у растворы адсутнічаюць. У якасці прыкладу выкарыстаем раўнавагу працэсу растварэння маларастваральнага карбанату серабра

$$[Ag_2CO_3]+aq=2\{Ag^+\}_{aq}+\{CO_3^{2-}\}_{aq}. \qquad (11.1)$$

Канстанта гэтай гетэрагеннай раўнавагі мае выгляд

$$K_c=C^2_{Ag^+}C_{CO_3^{2-}}. \qquad (11.2)$$

Зыходзячы са стандартных значэнняў тэрмадынамічных характарыстык ΔH^0 і ΔS^0 працэсу растварэння Ag_2CO_3,

знаходзім $\Delta G_T^0 = 41\,670 + T72{,}6$. Памятаючы, што $\Delta G_T^0 = -19{,}14T \lg K_c$ для тэмпературы 25 °C, разлік дае $K_c = 7{,}75 \cdot 10^{-12}$. Выкарыстаўшы гэта значэнне, можна вылічыць растваральнасць солі, якая колькасна павінна быць роўна раўнаважнай канцэнтрацыі іона CO_3^{2-}. Са стэхіяметрыі ўраўнення (11.1) вынікае, што канцэнтрацыя іона Ag^+ у два разы большая за канцэнтрацыю CO_3^{2-}, г. зн.

$$2C_{CO_3^{2-}} = C_{Ag^+}. \qquad (11.3)$$

Зрабіўшы падстаноўку роўнасці (11.3) у выраз для канстанты раўнавагі (11.2), атрымаем

$$K_c = (2C_{CO_3^{2-}})^2 C_{CO_3^{2-}} = 4C^3_{CO_3^{2-}},$$

адкуль знаходзім растваральнасць солі:

$$C_{Ag_2CO_3} = \sqrt[3]{\frac{K_c}{4}} = \sqrt[3]{0{,}25 \cdot 7{,}75 \cdot 10^{-12}} = 1{,}25 \cdot 10^{-4} \text{ кмоль/м}^3$$

або $3{,}45 \cdot 10^{-3}$ г/100 г раствору.

Канстанта раўнавагі растваральнасці малараствaральных солей і гідратаў атрымала назву здабытку растваральнасці L. У агульным выглядзе раўнавагу

$$[A_mB_n] + aq = m\{A^{+x}\}_{aq} + n\{B^{-y}\}_{aq} \qquad (11.4)$$

характарызуюць здабыткам растваральнасці

$$L = C^m_{A^{+x}} C^n_{B^{-y}}. \qquad (11.5)$$

З ураўнення (11.4) вынікае, што

$$nC_{A^{+x}} = mC_{B^{-y}}, \qquad (11.6)$$

г. зн.

$$C_{\text{солі}} = \frac{C_{A^{+x}}}{m} = \frac{C_{B^{-y}}}{n}. \qquad (11.7)$$

Падставіўшы канцэнтрацыі (11.6) і (11.7) ва ўраўненне (11.5), атрымаем выраз для растваральнасці солі:

$$C_{\text{солі}} = \sqrt[m+n]{\frac{L}{m^m n^n}}.$$

Для солей, якія дысацыіруюць на два іоны, справядлівы суадносіны

$$C_{\text{солі}} = \sqrt{L}.$$

Значэнні растваральнасці і здабыткі растваральнасці некаторых цяжкарастваральных солей і гідратаў пры 25 °C прыведзены ў дадатку XIII.

Дабаўленне да раствораў маларастваральных солей і гідратаў добра растваральных злучэнняў, якія даюць пры растварэнні ўжо існуючыя ў растворы іоны, спрыяе зніжэнню растваральнасці зыходных солей і гідратаў. Разгледзім гэту з'яву на прыкладзе солі AgCl, для якой $L = C_{Ag^+}C_{Cl^-} = 1{,}56 \cdot 10^{-10}$, адкуль $C_{Ag^+} = C_{Cl^-} = 1{,}25 \cdot 10^{-5}$, а растваральнасць AgCl роўна $s = 1{,}8 \cdot 10^{-4}$ г/100 г H_2O. Калі да 1 л раствору AgCl дадаць 1 г добра растваральнай солі $AgNO_3$ ($M = 170$), якая цалкам дысацыіруе на іоны, то канцэнтрацыя іонаў Ag^+ узрасце на велічыню $C'_{Ag^+} = \frac{1}{170} = 5{,}9 \cdot 10^{-3}$ кмоль/м^3. Тады здабытак растваральнасці можна будзе запісаць наступным чынам:

$$L = 1{,}56 \cdot 10^{-10} = C'_{Ag^+}C_{Cl^-} = 5{,}9 \cdot 10^{-3}C_{Cl^-},$$

адсюль

$$C_{Cl^-} = \frac{1{,}56 \cdot 10^{-10}}{5{,}9 \cdot 10^{-3}} = 2{,}6 \cdot 10^{-8} \text{ кмоль/м}^3.$$

Растваральнасць AgCl у растворы $AgNO_3$

$$s = \frac{C_{Cl^-}M_{Cl^-}}{10} = \frac{2{,}6 \cdot 10^{-8} \cdot 35{,}45}{10} = 10^{-7} \text{ г/100 г } H_2O,$$

што прыкладна ў 1000 разоў менш за растваральнасць AgCl у чыстай вадзе.

11.3. САЛЯВЫ ЭФЕКТ

Растваральнасць маларастваральных солей і гідратаў залежыць не толькі ад лішкавага ўтрымання ў растворы аднаго з іонаў раствараемага рэчыва (аднайменных іонаў), але таксама і ад утрымання «пабочных» іонаў. Так, у прысутнасці 1 кмоль/м^3 KNO_3 растваральнасць $PbSO_4$ павялічваецца ў 14 разоў, а ў прысутнасці 1 кмоль/м^3 $Al(NO_3)_3$ — прыкладна ў 77 разоў. Прычына гэтай з'явы ў тым, што «пабочныя» іоны ўзаемадзейнічаюць з іонамі «гаспадарамі» і ўтрымліваюць іх у растворы ў колькасці, якая перавышае растваральнасць маларастваральнага рэчыва ў чыстым растваральніку, г. зн. мае месца так званы *салявы эфект*. Пры ўвядзенні ў рас-

твор «пабочных» іонаў канцэнтрацыі $C_{A^{+x}}$ і $C_{B^{-y}}$ узрастуць і прымуць значэнні $\overline{C}_{A^{+x}}$ і $\overline{C}_{B^{-y}}$, так што выраз для L стане больш складаным:

$$L = (\gamma\overline{C}_{A^{+x}})^m (\gamma\overline{C}_{B^{-y}})^n = \gamma^{m+n} C_{A^{+x}} C_{B^{-y}},$$

дзе γ — *каэфіцыент актыўнасці іонаў*, для знаходжання якога можна выкарыстаць ураўненне

$$\lg\gamma = -0{,}509xy\sqrt{\frac{1}{2}(m_1 z_1^2 + m_2 z_2^2 + \ldots + m_n z_n^2)},$$

тут $m_1, m_2, \ldots, m_n$ — маляльныя канцэнтрацыі кожнага з «пабочных» іонаў у растворы; $z_1, z_2, \ldots, z_n$ — зарады гэтых іонаў.

Выкарыстаўшы гэтыя суадносіны, можна рашаць практычныя задачы на растваральнасць з улікам розных «пабочных» іонаў, якія ўтрымліваюцца ў растворы.

Задача 1. У 1 л раствору ўтрымліваецца 500 мг Ag^+ і 5 мг Pb^{2+}. Калі да гэтага раствору прыліць раствор K_2CrO_4, то будзе выпадаць асадак. Маларастваральная соль якога з указаных катыёнаў выпадае ў асадак першай?

Спачатку знаходзім канцэнтрацыі змешчаных у растворы катыёнаў Ag^+ ($M=108$) і Pb^{2+} ($M=207$):

$$C_{Ag^+} = \frac{0{,}5}{108} = 4{,}62 \cdot 10^{-3} \text{ кмоль/м}^3,$$

$$C_{Pb^{2+}} = \frac{0{,}005}{207} = 2{,}42 \cdot 10^{-5} \text{ кмоль/м}^3.$$

Пры дабаўленні да гэтага раствору лёгкарастваральнай солі K_2CrO_4 становіцца магчымым утварэнне дзвюх маларастваральных солей

$$Ag_2CrO_4\ (L_1 = 4{,}05 \cdot 10^{-12}) \text{ і } PbCrO_4\ (L_2 = 1{,}8 \cdot 10^{-14}).$$

Канцэнтрацыя іонаў CrO_4^{2-}, неабходная для выпадання ў асадак солі Ag_2CrO_4, будзе роўна

$$C_{CrO_4^{2-}} = \frac{L_1}{C^2_{Ag^+}} = \frac{4{,}05 \cdot 10^{-12}}{(4{,}62 \cdot 10^{-3})^2} = 1{,}9 \cdot 10^{-7} \text{ кмоль/м}^3,$$

а для выпадання ў асадак солі $PbCrO_4$

$$C_{CrO_4^{2-}} = \frac{L_2}{C_{Pb^{2+}}} = \frac{1{,}8 \cdot 10^{-14}}{2{,}42 \cdot 10^{-5}} = 7{,}5 \cdot 10^{-10} \text{ кмоль/м}^3.$$

Паколькі мінімальнай велічынёй канцэнтрацыі, неабходнай для пачатку асаджэння, характарызуецца $PbCrO_4$, менавіта гэта соль і будзе першай выпадаць у асадак.

Задача 2. Лішак цвёрдай маларастваральнай солі $PbCrO_4$ апрацоўваюць 1,5 моля Na_2CO_3, змешчаных у 1 л раствору. Вылічыць значэнне канцэнтрацыі іонаў CrO_4^{2-} і CO_3^{2-} у даным растворы.

У гэтай сістэме магчыма рэакцыя абмену

$$[PbCrO_4] + \{Na_2CO_3\}_{aq} = \{Na_2CrO_4\}_{aq} + [PbCO_3]$$

або

$$[PbCrO_4] + \{CO_3^{2-}\}_{aq} = [PbCO_3] + \{CrO_4^{2-}\}_{aq}. \qquad (11.8)$$

У выніку, акрамя $PbCrO_4$, утвараецца яшчэ адна маларастваральная соль — $PbCO_3$, на асаджэнне якой ідзе крыху менш за 1,5 моля CO_3^{2-}. Здабытак растваральнасці солей $PbCrO_4$ і $PbCO_3$ знаходзім у дадатку XIII, тады для

$$L_1[PbCrO_4] = 1,8 \cdot 10^{-14} = C_{Pb^{2+}} C_{CrO_4^{2-}},$$

$$L_2[PbCO_3] = 3,3 \cdot 10^{-14} = C_{Pb^{2+}} C_{CO_3^{2-}}.$$

Канстанта раўнавагі (11.8) можа быць запісана наступным чынам:

$$K = \frac{L_1}{L_2} = \frac{C_{CrO_4^{2-}}}{C_{CO_3^{2-}}} = \frac{C_{CrO_4^{2-}}}{1,5 - C_{CrO_4^{2-}}} = \frac{1,8 \cdot 10^{-14}}{3,3 \cdot 10^{-14}} = 0,546.$$

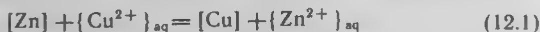
Адсюль $C_{CrO_4^{2-}} = 0,53$ кмоль/м^3, $C_{CO_3^{2-}} = 1,5 - 0,53 = 0,97$ кмоль/м^3.

Глава 12. ЭЛЕКТРАХІМІЧНЫЯ ПРАЦЭСЫ

Акісляльна-аднаўленчыя рэакцыі і гальванічныя элементы. Стандартныя электродныя і акісляльна-аднаўленчыя патэнцыялы. Ураўненне Нернста. Электрахімічны аналіз акісляльна-аднаўленчых рэакцый. Электроліз. Законы Фарадэя. Хімічныя крыніцы току.

12.1. АКІСЛЯЛЬНА-АДНАЎЛЕНЧЫЯ ПРАЦЭСЫ

Разгледзім акісляльна-аднаўленчую рэакцыю выцяснення медзі металічным цынкам з раствору сульфату медзі ў іоннай форме:



$$[Zn] + \{Cu^{2+}\}_{aq} = [Cu] + \{Zn^{2+}\}_{aq} \qquad (12.1)$$

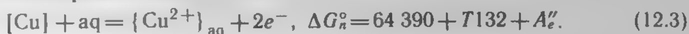
$\Delta H^\circ_{f,298}$	0,0	64,4	0	−152,4
S°_{298}	41,6	−98,7	33,3	−106,5

Значэнні тэрмадынамічных характарыстык гэтага працэсу $\Delta H^\circ = -216,8$ кДж, $\Delta S^\circ = -16,1$ э. а. Адсюль $\Delta G^\circ_T = -216\,800 + 16,1\,T$ і пры тэмпературы 25 °C $K_c =$

$= \frac{C_{Zn^{2+}}}{C_{Cu^{2+}}} = 10^{37}$. Такое нерэальна вялікае значэнне канстанты раўнавагі сведчыць аб практычнай неабарачальнасці працэсу (12.1), які ідзе злева направа. Гэту складаную рэакцыю можна ўявіць у выглядзе сумы двух незалежных паўрэакцый:
растварэння цынку

$$[Zn] + aq = \{Zn^{2+}\}_{aq} + 2e^-, \Delta G^\circ_m = -152\,420 + T148{,}1 + A'_e \quad (12.2)$$

і растварэння медзі



$$[Cu] + aq = \{Cu^{2+}\}_{aq} + 2e^-, \Delta G^\circ_n = 64\,390 + T132 + A''_e. \quad (12.3)$$

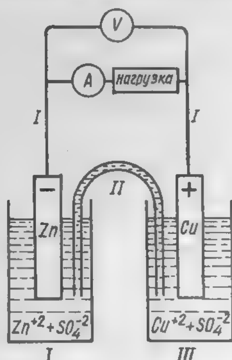
Тут A'_e і A''_e — работа ўтварэння ў растворы двух свабодных электронаў (яе значэнне невядома).

Працэс (12.2), узяты асобна (цынкавая пласцінка ў водным растворы $ZnSO_4$), раўнаважны; канстанта гэтай раўнавагі пры тэмпературы 25 °С $K_1 = 10^{19}$. Вызваленыя электроны ($2e^-$) не могуць знаходзіцца ў растворы і накапліваюцца на металічным цынку, ствараючы строга азначаную, раўнаважную канцэнтрацыю. Гэта канцэнтрацыя з'яўляецца лішкавай у параўнанні са збалансаванай колькасцю дадатна і адмоўна зараджаных часціц, характэрных для металу, і таму праяўляецца ў якасці адмоўнага электрычнага зараду металу або яго *патэнцыялу* φ_m.

З ураўненняў (12.2) і (12.3) вынікае, што чым меншая канцэнтрацыя іонаў металу ў растворы (Zn^{2+} ці Cu^{2+}), тым большай павінна быць раўнаважная канцэнтрацыя электронаў у метале электрода. Працэс (12.3) (медная пласцінка ў водным растворы $CuSO_4$) таксама раўнаважны, але канстанта гэтай раўнавагі K_2 пры тэмпературы 25 °С вельмі малая (10^{-18}). Адпаведная гэтай велічыні лішкавая канцэнтрацыя электронаў у меднай пласціне намнога меншая, чым у цынкавай. Таму патэнцыял меднай пласціны φ_n павінен быць адносна больш дадатным у параўнанні з патэнцыялам цынкавай пласціны φ_m. З-за электрастатычнага прыцяжэння электронаў у метале і іонаў у растворы на мяжы гэтых двух асяроддзяў узнікае так званы падвоены электрычны слой.

Калі сістэмы (12.2) і (12.3) аб'яднаць у адну, злучыўшы цынкавую і медную пласціны металічным праваднікам з электроннай праводнасцю, а растворы $ZnSO_4$ і $CuSO_4$ — электралітычным праваднікам з іоннай праводнасцю, то атрымаецца замкнёная нераўнаважная сістэ-

ма — гальванічны элемент (рыс. 12.1.1). Паколькі патэнцыялы электродаў розныя, па металічным правадніку, які іх злучае (*I*), перамяшчаецца паток электронаў — электрычны ток. Для аднаўлення раўнаважнага патэнцы-



Рыс. 12.1.1. Схема гальванічнага элемента: V — прыбор для вымярэння ЭРС (патэнцыяметр або для не вельмі дакладных вымярэнняў вальтметр); A — прыбор для вымярэння сілы току (амперметр) або прыбор для вызначэння колькасці электрычнасці; *I* — цынкавы электрод (паўэлемент); *II* — электралітычны ключ (іонны праваднік); *III* — медны электрод (паўэлемент).

ялу цынкавага электрода цынк павінен пераходзіць у раствор. Павелічэнне ж адмоўнасці патэнцыялу меднага электрода за кошт перамешчаных электронаў выкліча разрадку часткі іонаў Cu^{2+} і выдзяленне з раствору металічнай медзі на медным электродзе. У выніку каля цынкавага электрода электраліт набывае лішкавы лік дадатна зараджаных іонаў Zn^{2+} у параўнанні з зыходным, а каля меднага электрода ўтвараецца недахоп іонаў SO_4^{2-}. Вынікам рознасці зарадаў іонных раствораў будзе іонны ток, г. зн. перамяшчэнне адмоўна зараджаных іонаў SO_4^{2-} ад меднага электрода да цынкавага па электралітычнаму праваднiку (*II*). Такім чынам, гэты аднабакова накіраваны працэс (12.1) характарызуецца бесперапынным павелічэннем канцэнтрацыі іонаў цынку і змяншэннем канцэнтрацыі іонаў медзі ў растворы.

У выніку, адпаведна схеме, лішкавыя зарады, што ствараюць на цынкавым электродзе адмоўны патэнцыял φ_m, перамяшчаюцца па металічным праваднiку да меднага электрода, які мае адносна больш дадатны патэнцыял φ_n. Калі супраціўленне знешняга ланцуга гальванічнага элемента вельмі вялікае, то перамяшчэння электронаў практычна не адбываецца і рознасць патэнцыялаў паміж электродамі

$$\varphi_n - \varphi_m = \Delta\varphi \quad (12.4)$$

называюць *электрарухаючай сілай* (ЭРС), а патэнцыялы φ_n і φ_m — *электроднымі патэнцыяламі*. Хімічныя крыніцы

электрычнага току, падобныя на разглядаемую, называюць гальванічнымі элементамі, а часткі *I* і *III* гальванічнага элемента — паўэлементамі.

12.2. УРАЎНЕННЕ НЕРНСТА

Работа хімічнай рэакцыі (12.1), якая ляжыць у аснове гальванічнага элемента, можа быць вызначана двума спосабамі. Адзін з іх заснаваны на веданні рознасці патэнцыялаў (12.4) і колькасці электрычнасці, што прайшла па знешнім ланцугу за час дзеяння элемента:

$$nN_A e^- = nF,$$

дзе e^- — зарад электрона; N_A — пастаянная Авагадра; n — лік электронаў, якія ўдзельнічаюць у акісляльна-аднаўленчым працэсе; F — пастаянная Фарадэя.

Работа электрычнага току

$$A = nF(\Delta\varphi_{канеч} - \Delta\varphi_{зых}), \qquad (12.5)$$

дзе $\Delta\varphi_{зых}$ і $\Delta\varphi_{канеч}$— адпаведна зыходная і канечная рознасці патэнцыялаў гальванічнага элемента ў стандартных умовах пры канцэнтрацыях электраліту ў паўэлементах 1 кмоль/м^3.

З другога боку, работа хімічнага працэсу (12.5) у гальванічным элеменце ад некаторых канечных значэнняў канцэнтрацый іонаў $C'_{Zn^{2+}}$ і $C'_{Cu^{2+}}$ да некаторых зыходных $C_{Zn^{2+}}$ і $C_{Cu^{2+}}$ роўна спаду энергіі Гібса:

$$\Delta G = RT\ln\frac{C_{Zn^{2+}}}{C_{Cu^{2+}}} - RT\ln\frac{C'_{Zn^{2+}}}{C'_{Cu^{2+}}}. \qquad (12.6)$$

Калі ў якасці стандартызацыі для зыходнага стану ўвесці ўмову $C_{Zn^{2+}} = C_{Cu^{2+}} = 1$ кмоль/м^3, а для канечнага — раўнаважны стан, то ўраўненне (12.6) прыме ўжо вядомы выгляд:

$$\Delta G^0_T = -RT\ln\frac{C'_{Zn^{2+}}}{C'_{Cu^{2+}}}. \qquad (12.7)$$

Відавочна, што работа хімічнай рэакцыі тоесна рабоце, выкананай электрычным токам, атрыманым за кошт гэтай рэакцыі. Калі будзем лічыць, што максімальная рабо-

та хімічнай рэакцыі (12.7) роўна змяншэнню энергіі Гібса, г. зн. $-A = \Delta G_T^0$, атрымаем

$$\Delta G_T^0 = -RT \ln \frac{C'_{Zn^{2+}}}{C'_{Cu^{2+}}} = nF\Delta\varphi_1^0 - nF\Delta\varphi_2^0. \qquad (12.8)$$

Калі канечны стан з'яўляецца раўнаважным ($\Delta\varphi_1^0 = 0$), а для зыходнага справядліва ўмова $C' = 1$ кмоль/м^3, то для стандартных умоў знаходзім

$$\Delta G_T^0 = -nF\Delta\varphi_2^0, \qquad (12.9)$$

адкуль, карыстаючыся данымі табліц для разліку ΔG_{298}^0, можна вызначыць рознасць стандартных (нармальных) электродных патэнцыялаў любой акісляльна-аднаўленчай рэакцыі.

Ураўненне (12.8) можна запісаць і інакш, памятаючы, што

$$\Delta\varphi^0 = \varphi^0(Cu^{2+}/Cu) - \varphi^0(Zn^{2+}/Zn) \text{ і}$$
$$\Delta\varphi = \varphi(Cu^{2+}/Cu) - \varphi(Zn^{2+}/Zn).$$

У гэтым выпадку атрымаем

$$\Delta\varphi = \Delta\varphi^0 - \frac{RT}{2F} \ln C'_{Zn^{2+}} + \frac{RT}{2F} \ln C'_{Cu^{2+}}. \qquad (12.10)$$

Адсюль для кожнага з электродаў велічыня электроднага патэнцыялу можа быць выражана ўраўненнямі:

$$\varphi(Zn^{2+}/Zn) = \varphi^0(Zn^{2+}/Zn) + \frac{RT}{2F} \ln C_{Zn^{2+}};$$

і

$$\varphi(Cu^{2+}/Cu) = \varphi^0(Cu^{2+}/Cu) + \frac{RT}{2F} \ln C_{Cu^{2+}}.$$

Тут і далей верхні індэкс у C апускаем.

Калі ў гэтых ураўненнях зрабіць падстаноўку лікавых значэнняў канстант і $T = 298$ К, то ўраўненне (12.10) прыме выгляд

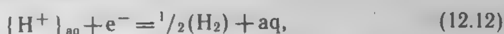
$$\varphi(M^{n+}/M) = \varphi^0(M^{n+}/M) + \frac{RT}{nF} \ln C_{M^{+n}} =$$
$$= \varphi^0(M^{n+}/M) + \frac{0{,}059}{n} \lg C_{M^{n+}}. \qquad (12.11)$$

Ураўненні тыпу (12.11) для любога электрода атрыма-

лі назву *ўраўненняў Нернста.* Яны характарызуюць патэнцыялы адпаведных электродаў, абсалютныя значэнні якіх з-за няпэўнасці значэння A_e ва ўраўненнях (12.2) і (12.3) разлічыць нельга, у той час як вызначэнне рознасці патэнцыялаў магчыма і мае найбольш спрошчаны выгляд, калі электрод параўнання з'яўляецца нармальным (г. зн. канцэнтрацыя электраліту ў ім роўна 1 кмоль/м^3, $T=298$ К і $p=1013$ гПа).

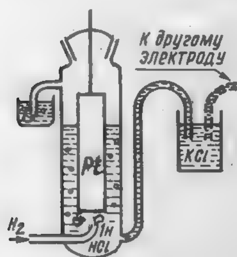
12.3. СТАНДАРТНЫ ВАДАРОДНЫ ЭЛЕКТРОД

У электрахіміі прынята вызначаць патэнцыялы розных паўэлементаў адносна *нармальнага вадароднага электрода,* хімічная схема якога



$$\{H^+\}_{aq} + e^- = {}^1/_2(H_2) + aq, \qquad (12.12)$$

а патэнцыял у стандартных умовах умоўна прыняты роўным нулю, г. зн. $\varphi^0\ (H^+/H_2) = 0$. Канструкцыя нармальнага вадароднага паўэлемента схематычна прадстаўлена на рыс. 12.3.1. Асновай нармальнага вадароднага паўэлемен-



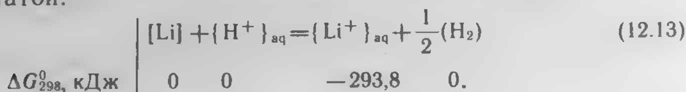
Рыс. 12.3.1. Схема нармальнага вадароднага электрода.

та (або нармальнага вадароднага электрода) служыць пласціна чарнёнай плаціны, якая апушчана ў 1 N раствор кіслаты (H_2SO_4 ці HCl). Праз раствор бесперапынна прапускаюць газападобны вадарод пад ціскам 1013 гПа. Дробнадысперсная плацінавая паверхня электрода забяспечвае добрую адсорбцыю на ёй вадароду, у выніку чаго паміж электродам і растворам устанаўліваецца раўнавага (12.12). Такі нармальны вадародны электрод з'яўляецца *міжнародным электродам параўнання,* адносна якога вызначаюць патэнцыялы ўсіх астатніх электродаў (паўэлементаў).

Калі раствор даследуемага паўэлемента мае канцэнтрацыю 1 кмоль/м^3 і вымярэнне праводзяць пры стандартных умовах, патэнцыял такога электрода ў адносінах да

нармальнага вадароднага называюць *нармальным* або *стандартным электродным патэнцыялам* (φ^0). У дадатку VI прыведзены значэнні некаторых стандартных электродных патэнцыялаў φ^0 (ox/red) у вольтах (В).

Належыць больш падрабязна прыпыніцца на пытанні аб значэннях і знаках электродных патэнцыялаў. Разгледзім рэакцыю ўзаемадзеяння металічнага літыю з 1 N кіслатой:

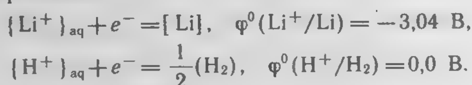


$$[\mathrm{Li}] + \{\mathrm{H}^+\}_{aq} = \{\mathrm{Li}^+\}_{aq} + \frac{1}{2}(\mathrm{H}_2) \qquad (12.13)$$

$$\Delta G^0_{298},\ \text{кДж} \quad 0 \quad 0 \quad -293{,}8 \quad 0.$$

Для працэсу (12.13) $\Delta G^0_{298} = -293\,800$ Дж; зыходзячы з суадносін (12.9), знаходзім $\Delta\varphi^0 = 293\,800/(1\cdot 96487) = 3{,}04$ В.

З другога боку, акісляльна-аднаўленчая рэакцыя (12.13) можа быць прадстаўлена алгебраічнай сумай дзвюх паўрэакцый:



$$\{\mathrm{Li}^+\}_{aq} + e^- = [\mathrm{Li}], \quad \varphi^0(\mathrm{Li}^+/\mathrm{Li}) = -3{,}04\ \text{В},$$

$$\{\mathrm{H}^+\}_{aq} + e^- = \frac{1}{2}(\mathrm{H}_2), \quad \varphi^0(\mathrm{H}^+/\mathrm{H}_2) = 0{,}0\ \text{В}.$$

Адсюль $\Delta\varphi^0 = \varphi^0(\mathrm{H}^+/\mathrm{H}) - \varphi^0(\mathrm{Li}^+/\mathrm{Li}) = 3{,}04$ В. Гэтым спосабам можна разлічваць значэнні нармальных электродных патэнцыялаў.

Выкарыстоўваючы ўраўненне Нернста (12.11), можна разлічваць значэнні $\Delta\varphi^0$ любой акісляльна-аднаўленчай рэакцыі ці гальванічнага элемента, вылічваючы з электроднага патэнцыялу акісляльніка электродны патэнцыял адноўніка. Згодна з ураўненнем Нернста, адзін і той жа электрод пры розных канцэнтрацыях іонаў мае рознае значэнне патэнцыялу, таму магчымы чыста канцэнтрацыйныя гальванічныя элементы. Напрыклад, гальванічны элемент, складзены з двух медных паўэлементаў

$$\{\mathrm{Cu}^{2+}\}_{aq} + 2e^- = [\mathrm{Cu}], \quad \varphi^0(\mathrm{Cu}^{2+}/\mathrm{Cu}) = 0{,}34\ \text{В},$$

але з celnымі канцэнтрацыямі электраліту ў кожным, будзе мець патэнцыялы:

$$\varphi'(\mathrm{Cu}^{2+}/\mathrm{Cu}) = \varphi^0(\mathrm{Cu}^{2+}/\mathrm{Cu}) + \frac{0{,}059}{2}\lg C'_{\mathrm{Cu}^{2+}},$$

$$\varphi''(\mathrm{Cu}^{2+}/\mathrm{Cu}) = \varphi^0(\mathrm{Cu}^{2+}/\mathrm{Cu}) + \frac{0{,}059}{2}\lg C''_{\mathrm{Cu}^{2+}}.$$

Рознасць патэнцыялаў $\Delta\varphi$ ці ЭРС гэтага канцэнтрацыйнага гальванічнага элемента роўна

$$\Delta\varphi = \varphi' - \varphi'' = \frac{0{,}059}{2} \lg \frac{C''_{Cu^{2+}}}{C'_{Cu^{2+}}},$$

г. зн. залежыць толькі ад канцэнтрацый паўэлементаў.

Прыводзім рашэнне некалькіх тыповых задач.

Задача 1. Гальванічны элемент пабудаваны з нікелевага і нармальнага вадароднага электродаў

$$[Ni] + 2\{H^+\}_{aq} = \{Ni^{2+}\}_{aq} + (H_2).$$

ЭРС гальванічнага элемента роўна 0,309 В. Вызначыць канцэнтрацыю іонаў Ni^{2+}.

Нагадаем, што ЭРС элемента ў адносінах да нармальнага вадароднага электрода роўна патэнцыялу другога электрода. Такім чынам, патэнцыял нікелевага электрода ў гэтым элеменце

$$\{Ni^{2+}\} + 2e^- = [Ni], \quad \varphi(Ni^{2+}/Ni) = -0{,}309 \text{ В}.$$

Стандартны электродны патэнцыял нікелевага электрода $\varphi^0(Ni^{2+}/Ni) = -0{,}25$ В. З ураўнення Нернста знаходзім

$$\lg C_{Ni^{2+}} = \frac{(\varphi - \varphi^0)\ (Ni^{2+}/Ni)}{0{,}0295} = \frac{-0{,}309 - (-0{,}25)}{0{,}0295} = -2,$$

адкуль $C_{Ni^{2+}} = 10^{-2}$ кмоль/м^3.

Задача 2. Вылічыць канстанту раўнавагі акісляльна-аднаўленчай рэакцыі выцяснення вадарода цынкам:

$$[Zn] + 2\{HCl\}_{aq} = \{ZnCl_2\}_{aq} + (H_2).$$

Гэту рэакцыю можна ажыццявіць у гальванічным элеменце, пабудаваным з двух нармальных электродаў — вадароднага і цынкавага:

$$2\{H^+\}_{aq} + 2e^- = (H_2), \quad \varphi^0(H^+/H_2) = 0{,}0 \text{ В},$$

$$\{Zn^{2+}\}_{aq} + 2e^- = [Zn], \quad \varphi^0(Zn^{2+}/Zn) = -0{,}76 \text{ В}.$$

Выкарыстаўшы суадносіны $\Delta\varphi^0 = \varphi^0(H^+/H_2) - \varphi^0(Zn^{2+}/Zn) = 0 - (-0{,}76) = 0{,}76$ В

$$\Delta G^0 = -nF\Delta\varphi^0 = -R\,298 \ln K_c, \text{ дзе } K_c = \frac{P_{H_2} C_{Zn^{2+}}}{C^2_{H^+}},$$

знаходзім

$$\lg K_c = \frac{nF\Delta\varphi^0}{2{,}3\,R\,298} = \frac{2 \cdot 96487 \cdot 0{,}76}{19{,}14 \cdot 298} \approx 26,$$

адкуль $K_c = 10^{26}$, г. зн. рэакцыя выцяснення вадароду цынкам практычна неабарачальная.

Задача 3. Вызначыць здабытак растваральнасці L_{AgI}, калі вядома, што патэнцыял паўэлемента, які складаецца з сярэбранага электрода, апушчанага ў раствор KI, роўны $-0{,}151$ В. Канцэнтрацыя

I^--іонаў роўна 1 кмоль/м³, і ў гэтым растворы ўскаламучаны асадак AgI.

Спачатку неабходна вызначыць канцэнтрацыю іонаў серабра ў растворы, які атрымаўся за кошт рэакцыі растварэння малараставаральнай солі:

$$[AgI]+aq=\{Ag^+\}_{aq}+\{I^-\}_{aq},\quad L_{AgI}=C_{Ag^+}C_{I^-}.$$

Скарыстаўшы ўмову задачы і таблічнае значэнне нармальнага патэнцыялу сярэбранага электрода $\varphi^0(Ag^+/Ag)=0{,}80$ В, па ўраўненні Нернста знаходзім

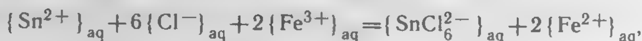
$$\lg C_{Ag^+}=\frac{\varphi-\varphi^0(Ag^+/Ag)}{0{,}059}=\frac{-0{,}151-0{,}80}{0{,}059}=-16$$

або $C_{Ag^+}=10^{-16}$ кмоль/м³.

Такім чынам, здабытак раствaральнасці

$$L_{AgI}=C_{Ag^+}C_{I^-}=10^{-16}\cdot 1=10^{-16}.$$

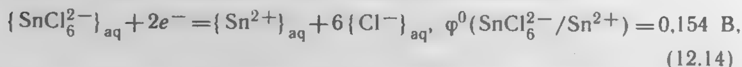
Вышэй былі разгледжаны гальванічныя элементы з металічнымі электродамі, якія пры рабоце хімічна ўзаемадзейнічаюць з электралітам. Аднак акісляльна-аднаўленчыя рэакцыі ў растворах можна праводзіць так, каб пераразмеркаванне зарадаў адбывалася без хімічнага ўзаемадзеяння раствору з матэрыялам электрода. Так, акісляльна-аднаўленчая рэакцыя



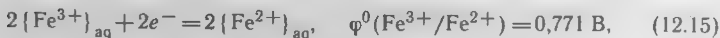
$$\{Sn^{2+}\}_{aq}+6\{Cl^-\}_{aq}+2\{Fe^{3+}\}_{aq}=\{SnCl_6^{2-}\}_{aq}+2\{Fe^{2+}\}_{aq},$$

$$\Delta\varphi^0=0{,}617\ В$$

можа быць падзелена на дзве паўрэакцыі:



$$\{SnCl_6^{2-}\}_{aq}+2e^-=\{Sn^{2+}\}_{aq}+6\{Cl^-\}_{aq},\quad \varphi^0(SnCl_6^{2-}/Sn^{2+})=0{,}154\ В, \tag{12.14}$$

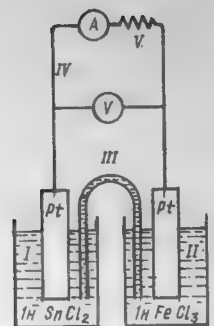


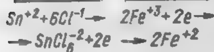
$$2\{Fe^{3+}\}_{aq}+2e^-=2\{Fe^{2+}\}_{aq},\quad \varphi^0(Fe^{3+}/Fe^{2+})=0{,}771\ В, \tag{12.15}$$

$$\Delta\varphi^0=\varphi^0(Fe^{3+}/Fe^{2+})-\varphi^0(SnCl_6^{2-}/Sn^{2+})=0{,}771-0{,}154=0{,}617\ В.$$

Уявім сабе, што кожная з дзвюх паўрэакцый ажыццяўляецца ў асобным сасудзе (рыс. 12.3.2). Пры рэакцыі (12.14) у сасудзе *I* вызваленыя электроны павінны назапашвацца на хімічна інертным Pt-электродзе і павялічваць яго адмоўны патэнцыял да пэўнай велічыні $\varphi^0(SnCl_6^{2-}/Sn^{2+})$.

Насупраць, рэакцыя (12.15) у сасудзе *II* спрыяе страце электронаў з Pt-электрода і аднаўленню іонаў Fe^{3+}. Пры гэтым электрод набывае дадатны патэнцыял $\varphi^0(Fe^{3+}/Fe^{2+})$.





Рыс. 12.3.2. Схема гальванічнага элемента, у акісляльна-аднаўленчай рэакцыі якога матэрыял электродаў не прымае ўдзелу.

Калі растворы ў сасудах *I* і *II* злучыць электралітычным *III*, а плацінавыя электроды — металічным *IV* праваднікамі, то ў выніку руху электронаў з вобласці з больш высокім адмоўным патэнцыялам у вобласць з больш нізкім узнікае электрычны ток, работа якога ў нагрузцы *V* будзе ўяўляць сабой работу акісляльна-аднаўленчай рэакцыі. Пры гэтым праз электралітычны праваднік *III* з сасуда *II* у сасуд *I* перамяшчаюцца іоны хлору Cl^-, неабходныя для ўтварэння комплексных аніёнаў $SnCl_6^{2-}$.

Патэнцыялы φ°_{Red} і φ°_{Ox} паўрэакцый (12.14) і (12.15) вызначаюць, як і ў разгледжаных раней выпадках, адносна патэнцыялу нармальнага вадароднага электрода. Патэнцыял кожнага электрода ў гэтым гальванічным элеменце вылічваюць з дапамогай ураўнення Нернста (канцэнтрацыі нераўнаважныя):

$$\varphi(SnCl_6^{2-}/Sn^{2+}) = -0{,}154 + \frac{0{,}059}{2}\lg\frac{C_{SnCl_6^{2-}}}{C_{Sn^{2+}}\,C^6_{Cl^-}},$$

$$\varphi(Fe^{3+}/Fe^{2+}) = 0{,}771 + \frac{0{,}059}{2}\lg\frac{C^2_{Fe^{3+}}}{C^2_{Fe^{2+}}}.$$

Работа такога гальванічнага элемента можа быць вылічана з суадносін (12.7) (канцэнтрацыі раўнаважныя). У стандартных умовах

$$\lg K_c = \frac{nF\Delta\varphi^0}{2{,}3\,RT} = \frac{2\cdot 96487\cdot 0{,}617}{2{,}3\cdot 8{,}31\cdot 298} = 21,$$

адкуль $K_c = 10^{21}$, а гэта значыць, што рэакцыя ўзаемадзеяння $SnCl_2$ і $FeCl_3$ працякае практычна да канца.

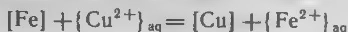
Такім чынам, любую электралітычную акісляльна-аднаўленчую рэакцыю можна выкарыстаць у гальванічным элеменце. Кожная з іх можа быць падзелена на паўрэакцыі, якім пры стандартных умовах адпавядаюць строга вызначаныя нармальныя акісляльна-аднаўленчыя патэнцыялы. У дадатку VI прыведзены значэнні такіх патэн-

цыялаў для найбольш вядомых акісляльна-аднаўленчых паўрэакцый. Выкарыстаўшы гэтыя даныя, можна рашаць любыя задачы, звязаныя з рэакцыямі акіслення-аднаўлення, прыклады якіх прыведзены ніжэй.

12.4. ЭЛЕКТРАХІМІЧНЫ АНАЛІЗ АКІСЛЯЛЬНА-АДНАЎЛЕНЧЫХ РЭАКЦЫЙ

Задача 1. Ці можна выцесніць медзь з раствору меднага купарвасу $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ металічным жалезам?

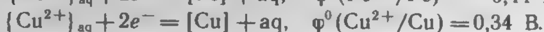
Рэакцыя выцяснення медзі жалезам з меднага купарвасу



$$[Fe] + \{Cu^{2+}\}_{aq} = [Cu] + \{Fe^{2+}\}_{aq}$$

можа быць прадстаўлена дзвюма паўрэакцыямі:

$$\{Fe^{2+}\}_{aq} + 2e^- = [Fe] + aq, \quad \varphi^0(Fe^{2+}/Fe) = -0{,}44 \text{ В},$$



$$\{Cu^{2+}\}_{aq} + 2e^- = [Cu] + aq, \quad \varphi^0(Cu^{2+}/Cu) = 0{,}34 \text{ В}.$$

Адсюль

$$\Delta\varphi^0 = \varphi^0(Cu^{2+}/Cu) - \varphi^0(Fe^{2+}/Fe) = 0{,}34 - (-0{,}44) = 0{,}78 \text{ В},$$

Энергія Гібса $\Delta G°$ рэакцыі пры тэмпературы 298 К

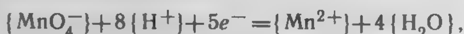
$$\Delta G^0_{298} = -2 \cdot 96487 \cdot 0{,}78 = -150520 \text{ Дж/моль}.$$

Такім чынам, дадзеная рэакцыя экзаэргічная і павінна самаадвольна ісці злева направа. Паколькі $\Delta G^0_T = -RT \ln K_c$, можна вызначыць максімальную глыбіню працякання рэакцыі, вылічыўшы велічыню канстанты раўнавагі

$$K_c = 10^{\frac{150\,520}{19{,}14 \cdot 298}} = 10^{26}.$$

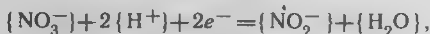
Задача 2. Ці можна ў кіслым водным растворы з дапамогай MnO_4^- акісліць іон NO_2^- да NO_3^-?

Запісваем дзве паўрэакцыі:



$$\{MnO_4^-\} + 8\{H^+\} + 5e^- = \{Mn^{2+}\} + 4\{H_2O\},$$

$$\varphi^0(MnO_4^-/Mn^{2+}) = 1{,}51 \text{ В},$$



$$\{NO_3^-\} + 2\{H^+\} + 2e^- = \{NO_2^-\} + \{H_2O\},$$

$$\varphi^0(NO_3^-/NO_2^-) = 0{,}84 \text{ В}.$$

Сума іх дае акісляльна-аднаўленчы працэс

$$2\{MnO_4^-\} + 6\{H^+\} + 5\{NO_2^-\} = 2\{Mn^{2+}\} + 5\{NO_3^-\} + 3\{H_2O\}$$

з рознасцю патэнцыялаў $\Delta\varphi^0 = \varphi^0_{Ox} - \varphi^0_{Red} = 1{,}51 - 0{,}84 = 0{,}67$ В. Работа гэтай рэакцыі

$$\Delta G^0_{298} = -nF\Delta\varphi^0 = -10 \cdot 96487 \cdot 0{,}67 = -646{,}5 \text{ кДж/моль}.$$

Экзаэргічны эфект вызначае самаадвольнасць рэакцыі. З суадносін $\Delta G^0 = -RT \ln K_c$ знаходзім значэнне канстанты раўнавагі — $K_c = 10^{108}$, якое сведчыць аб тым, што рэакцыя ідзе практычна да канца.

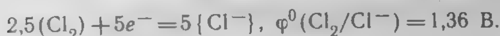
Важнай умовай працякання акісляльна-аднаўленчых працэсаў у растворах служыць іх pH. У якасці прыкладу можна прывесці рэакцыю ўзаемадзеяння перманганату з салянай кіслатой

$$2\{MnO_4^-\}+16\{H^+\}+10\{Cl^-\}=5\,(Cl_2)+2\{Mn^{2+}\}+8\{H_2O\}, \qquad (12.16)$$

якая ідзе толькі ў дастаткова канцэнтраваных кіслых растворах, г. зн. пры $pH<7$:

$$\{MnO_4^-\}+8\{H^+\}+5e^-=\{Mn^{2+}\}+4\{H_2O\},$$

$$\varphi^0(MnO_4^-/Mn^{2+})=1{,}51\ В,$$



$$2{,}5(Cl_2)+5e^-=5\{Cl^-\},\ \varphi^0(Cl_2/Cl^-)=1{,}36\ В.$$

Для рэакцыі (12.16) $\Delta\varphi^0=0{,}15$ В. Калі C_i і p_i раўнаважныя, то

$$K_c=\frac{p_{Cl_2}^{2,5}\ C_{Mn^{2+}}}{C_{MnO_4^-}\ C_{H^+}^8\ C_{Cl^-}^5}=10^{6,5}.$$

Значэнне канстанты раўнавагі сведчыць аб тым, што рэакцыя (12.16) павінна ісці злева направа практычна да канца. Аднак калі зменшыць канцэнтрацыю іонаў вадароду, напрыклад ад 1 да 10^{-7} кмоль/м^3, то пры астатніх захаваных умовах $\Delta\varphi^0$ істотна змяняецца. Каб знайсці гэту велічыню, выкарыстаем ураўненне Нернста (C_i і p_{Cl_2} нераўнаважныя, роўныя 1; $C_{H^+}=10^{-7}$):

$$\Delta\varphi=0{,}15+\frac{0{,}059}{5}\lg(10^{-7})^8=0{,}15+\frac{0{,}059}{5}(-56)=-0{,}51\ В.$$

Адмоўная велічыня $\Delta\varphi$ азначае, што рэакцыя (12.16) у нейтральным растворы не ідзе.

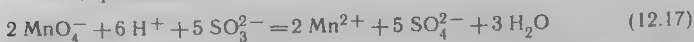
Разгледжаныя прыклады дазваляюць сфармуляваць наступныя правілы:

1) калі акісляльна-аднаўленчая рэакцыя ідзе з удзелам іонаў вадароду, то павелічэнне кіслотнасці асяроддзя актывізуе рэакцыю;

2) калі рэакцыя ідзе з удзелам гідраксід-іонаў, то павелічэнне шчолачнасці асяроддзя спрыяе яе актывізацыі;

3) калі акісляльна-аднаўленчая рэакцыя ідзе ў нейтральным асяроддзі, а іоны вадароду ці гідраксід-іоны з'яўляюцца толькі ў якасці прадуктаў рэакцыі, то павелічэнне канцэнтрацыі гэтых іонаў у растворы будзе тармазіць рэакцыю.

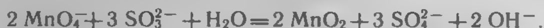
Так, рэакцыя



$$2\,MnO_4^-+6\,H^++5\,SO_3^{2-}=2\,Mn^{2+}+5\,SO_4^{2-}+3\,H_2O \qquad (12.17)$$

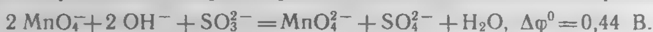
энергічна працякае ў кіслым асяроддзі, паколькі $\Delta\varphi^0=$

$=1{,}29$ В. Павелічэнне кіслотнасці яшчэ больш спрыяе працяканню гэтай рэакцыі. Рэакцыю (12.17) можна праводзіць і ў нейтральным асяроддзі:



$$2\,MnO_4^- + 3\,SO_3^{2-} + H_2O = 2\,MnO_2 + 3\,SO_4^{2-} + 2\,OH^-,$$

для яе $\Delta\varphi^0 = 1{,}47$ В. У выніку ў растворы павялічваецца канцэнтрацыя гідраксід-іонаў. Калі да гэтага раствору дадаць шчолач, то раўнавага зрушыцца ўлева і ўказаная рэакцыя спыніцца. Аднак пры гэтым стане магчыма другая рэакцыя, характэрная для шчолачнага асяроддзя:

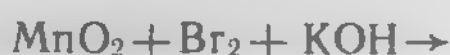


$$2\,MnO_4^- + 2\,OH^- + SO_3^{2-} = MnO_4^{2-} + SO_4^{2-} + H_2O,\quad \Delta\varphi^0 = 0{,}44 \text{ В}.$$

Паколькі гідраксід-іоны ў гэтай рэакцыі з'яўляюцца адным з зыходных рэчываў (злева ад знаку роўнасці), павелічэнне шчолачнасці асяроддзя будзе спрыяць працяканню працэсу.

Разгледзім яшчэ некалькі прыкладаў.

1. Узаемадзеянне

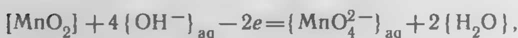


$$MnO_2 + Br_2 + KOH \rightarrow$$

Неабходна вырашыць, ці будзе ў ім акісляльнікам Br_2 або MnO_2?

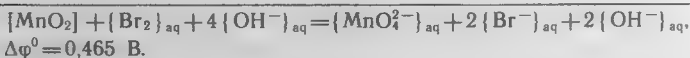
У першым выпадку магчыма рэакцыя

$$\{Br_2\}_{aq} + 2e = 2\{Br^-\}_{aq},\quad \varphi^0\left(\frac{Br_2}{Br^-}\right) = 1{,}065 \text{ В (Ox)}$$



$$[MnO_2] + 4\{OH^-\}_{aq} - 2e = \{MnO_4^{2-}\}_{aq} + 2\{H_2O\},$$

$$\varphi^0\left(\frac{MnO_4^{2-}}{MnO_2}\right) = 0{,}6 \text{ В (Red)}$$



$$[MnO_2] + \{Br_2\}_{aq} + 4\{OH^-\}_{aq} = \{MnO_4^{2-}\}_{aq} + 2\{Br^-\}_{aq} + 2\{OH^-\}_{aq},$$

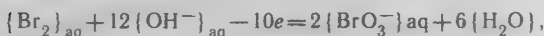
$\Delta\varphi^0 = 0{,}465$ В.

Адсюль

$$\Delta G^0_{298} = -2 \cdot 96487 \cdot 0{,}465 = -89{,}7 \text{ кДж}.$$

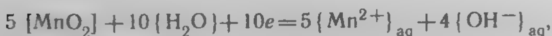
Рэакцыя экзаэргічная, можа працякаць самаадвольна.

У другім выпадку



$$\{Br_2\}_{aq} + 12\{OH^-\}_{aq} - 10e = 2\{BrO_3^-\}aq + 6\{H_2O\},$$

$$\varphi^0\left(\frac{BrO_3^-}{Br_2}\right) = 0{,}53 \text{ В (Red)}$$



$$5\,[MnO_2] + 10\{H_2O\} + 10e = 5\{Mn^{2+}\}_{aq} + 4\{OH^-\}_{aq},$$

$$\varphi^0 = \left(\frac{MnO_2}{Mn^{2+}}\right) = -0{,}422 \text{ В (Ox)}$$

$$\{Br_2\}+5\,[MnO_2]+4\,\{H_2O\}=2\{BrO_3^-\}_{aq}+5\,\{Mn^{2+}\}_{aq}+8\,\{OH^-\}_{aq},$$

$\Delta\varphi^0=-0{,}952$ В.

Таблічных значэнняў φ^0 для ўказаных паўрэакцый у шчолачных асяроддзях намі не знойдзена, таму возьмем значэнні для іх у кіслым асяроддзі:

$$2\,BrO_3^-+12H^++10e=Br_2+6H_2O,\qquad \varphi^0\left(\frac{BrO_3^-}{Br_2}\right)=1{,}52\text{ В},$$

$$MnO_2+4H^++2e=Mn^{2+}+2H_2O,\qquad \varphi^0\left(\frac{MnO_2}{Mn^{2+}}\right)=1{,}228\text{ В}.$$

Выкарыстаўшы ўраўненне Нернста, можна разлічыць патэнцыялы гэтых паўрэакцый у шчолачным асяроддзі (pH=14). Запішам для іх выгляд ураўнення Нернста

$$\varphi\left(\frac{BrO_3^-}{Br_2}\right)=1{,}52+\frac{0{,}059}{10}\lg\,(C_{H^+}=10^{-14})^{12}\frac{C^2_{BrO_3^-}=1}{C_{Br_2}=1},$$

$$\varphi=1{,}52-\frac{0{,}059\cdot 168}{10}=0{,}53\text{ В}.$$

Для гэтых іонаў $C=1$ захоўваецца ўмова стандартнасці. Такім чынам, для ўраўнення (Red) $\varphi^0=0{,}53$ В. Дакладна так і для другой паўрэакцыі:

$$\varphi\left(\frac{MnO_2}{Mn^{2+}}\right)=1{,}228+\frac{0{,}059}{2}\lg\,(10^{-14})^4=-0{,}422\text{ В}.$$

Выходзіць, для ўраўнення (Ох) $\varphi^0=-0{,}422$ В.

Такім чынам, другі варыянт рэакцыі, калі акісляльнікам выступае MnO_2, а адноўнікам Br_2, энергетычна нявыгадны, такая рэакцыя эндаэргічная ($\Delta\varphi^0=-0{,}952$ В).

Разгледжаны прыклад паказвае, што пошук падыходзячай для вырашэння задачы паўрэакцыі заўсёды варта накіроўваць на ўстанаўленне неабходных формаў акісляльніка і адноўніка, а ўплыў асяроддзя (pH рэакцыі) лёгка ўлічыць, выкарыстаўшы ўраўненне Нернста.

2. Разгледзім рэакцыю дыспрапарцыянавання фосфару ў шчолачным асяроддзі:

$$[P]+\{NaOH\}\rightarrow\{NaH_2PO_2\}+(PH_3).$$

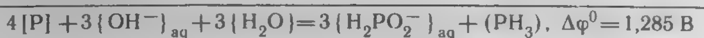
Запішам яе ў іонна-малекулярнай форме:

$$3[P]+6\{OH^-\}_{aq}-3e=3\{H_2PO_2^-\}_{aq},$$

$$\varphi^0\left(\frac{H_2PO_2^-}{P}\right)=-2{,}05\text{ В (Red)}$$

$$[P]+3\{H_2O\}+3e=(PH_3)+3\{OH^-\}_{aq},$$

$$\varphi^0\left(\frac{P}{PH_3}\right) = -0{,}765\ \text{В}\ (\text{Ox})$$



$$4[P] + 3\{OH^-\}_{aq} + 3\{H_2O\} = 3\{H_2PO_2^-\}_{aq} + (PH_3),\ \Delta\varphi^0 = 1{,}285\ \text{В}$$

Тут для рэакцыі (Red) значэнне $\varphi^0\left(\frac{H_2PO_2^-}{P}\right)$ прыведзена ў табліцы і роўнае — 2,05 В. Для рэакцыі (Ox) у даведкавых табліцах ёсць даныя толькі для паўрэакцыі ў кіслым асяроддзі

$$P + 3H^+ + 3e = PH_3,\ \varphi^0\left(\frac{P}{PH_3}\right) = 0{,}06\ \text{В}.$$

Пералічым патэнцыял гэтай паўрэакцыі для шчолачнага асяроддзя ($pH = 14$):

$$\varphi^0(\rho/PH_3) = 0{,}06 + \frac{0{,}059}{3}\lg(10^{-14})^3 = -0{,}765\ \text{В}.$$

Гэта значэнне ($-0{,}765$ В), але цяпер яно ўжо адносіцца да шчолачнага асяроддзя, унясём ва ўраўненне (Ox). У выніку поўная рэакцыя дыспрапарцыянавання фосфару запішацца $\Delta G^0_{298} = -3 \cdot 96487 \cdot 1{,}285 = -372$ кДж, г. зн. яна экзаэргічная і можа існаваць самаадвольна.

12.5. ЭЛЕКТРОЛІЗ

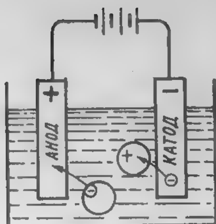
Вышэй былі разгледжаны акісляльна-аднаўленчыя працэсы, якія працякаюць у гальванічным элеменце, калі на яго электродах узнікае ЭРС. Магчымы і зваротны працэс. Калі падобную сістэму (два электроды, апушчаныя ў раствор электраліту) уключыць у знешні ланцуг пастаяннага току, то на электродах будзе працякаць зваротны акісляльна-аднаўленчы працэс, у якім:

а) дадатна зараджаны электрод (анод) прымае электроны ад аднаўніка, які сам пры гэтым акісляецца;

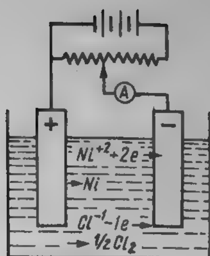
б) адмоўна зараджаны электрод (катод) аддае свае электроны акісляльніку, аднаўляючы яго.

Схематычна гэтыя працэсы паказаны на рыс. 12.5.1, дзе анод электрахімічнага ланцуга з'яўляецца акісляльнікам, а катод — аднаўнікам. *Акісляльна-аднаўленчы працэс, які ажыццяўляецца за кошт энергіі электрычнага току, называюць электролізам.*

Разгледзім сістэму з двух плацінавых электродаў, апушчаных у водны раствор 1 М хлорыстага нікелю (рыс. 12.5.2). Калі да гэтых электродаў прыкласці звонку невялікую рознасць патэнцыялаў, то ў першы момант у ланцугу з'явіцца ток, які можна зарэгістраваць вымяральным прыборам. Аднак праз кароткі прамежак часу ён спыняецца ў выніку *палярызацыі электродаў*. Сутнасць

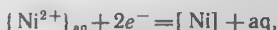


Рыс. 12.5.1. Агульная схема электролізу.



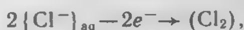
Рыс. 12.5.2. Электроліз воднага раствору хларыду нікелю: *А* — вымяральны прыбор для вызначэння колькасці электрычнасці.

яе заключаецца ў наступным. Пад дзеяннем знешняга электрычнага поля дадатна зараджаныя іоны нікелю рухаюцца да катода і зараджаюцца на ім па схеме



$$\{Ni^{2+}\}_{aq} + 2e^- = [Ni] + aq,$$

выдзяляючы слядовыя колькасці металічнага нікелю. Адначасова з гэтым працэсам адмоўна зараджаныя іоны хлору рухаюцца да анода і разраджаюцца на ім па схеме



$$2\{Cl^-\}_{aq} - 2e^- \rightarrow (Cl_2),$$

пакрываючы анод найтанчэйшай плёнкай адсарбіраванага газападобнага хлору. У выніку плацінавыя электроды палярызуюцца, г. зн. ператвараюцца ў нікелевы і хлорны электроды, стандартныя патэнцыялы якіх $\varphi^0(Ni^{2+}/Ni) = -0{,}25$ В і $\varphi^0(Cl_2/Cl^-) = +1{,}36$ В.

Рознасць патэнцыялаў сумарнага працэсу палярызацыі

$$[Ni] + (Cl_2) = \{Ni^{2+}\}_{aq} + 2\{Cl^-\}_{aq}$$

выражаюць велічынёй

$$\Delta\varphi^0 = \varphi^0(Cl_2/Cl^-) - \varphi^0(Ni^{2+}/Ni) = 1{,}36\ В - (-0{,}25)\ В = 1{,}61\ В.$$

Гэта абазначае, што праз невялікі прамежак часу, калі на плацінавых электродах з'яўляюцца прыметныя сляды металічнага нікелю і адсарбіраванага малекулярнага хлору, узнікшая сустрэчная ЭРС палярызацыі нікель-хлорнага элемента перашкаджае далейшаму праходжанню электрычнага току ад знешняй крыніцы. Як паказвае дослед, электроліз раствору хлорыстага нікелю становіцца магчымым толькі ў выпадку, калі напружанне $\Delta\varphi_{рск}$ знешняй

крыніцы току будзе істотна большым за ЭРС палярызацыі $\Delta\varphi_{плр}$.

Эксперыментальна вызначаемая велічыня $\Delta\varphi_{рск}$, мінімальна неабходная для ажыццяўлення працэсу электролізу, атрымала назву рознасці патэнцыялаў раскладання. *Розніца паміж значэннямі патэнцыялаў раскладання і палярызацыі названа перанапружаннем:*

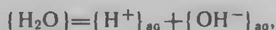
$$\Delta\varphi_{пнп}=\Delta\varphi_{рск}-\Delta\varphi_{плр}.$$

З'ява перанапружання складаная па сваёй прыродзе і залежыць ад многіх фактараў: матэрыялу электродаў і характару іх паверхні; агрэгатнага стану рэчываў, якія выдзяляюцца на электродах; шчыльнасці току і тэмпературы. У першым прыбліжэнні гэту з'яву можна растлумачыць наступным чынам. Кожнае рэчыва ў цвёрдым і вадкім стане валодае вялікім паверхневым нацяжэннем. У працэсе ўтварэння пры электролізе газападобных рэчываў абавязкова стадыя з'яўлення газападобнай бурбалкі, г. зн. нараджэння новай паверхні падзелу газ — вадкасць, што патрабуе здзяйснення работы супраць сілы паверхневага нацяжэння на гэтай мяжы. У выпадку выдзялення цвёрдых рэчываў, напрыклад металаў, таксама з'яўляецца новая мяжа падзелу, але ўжо паміж дзвюма кандэнсаванымі фазамі: метал — метал або раствор — метал. Рознасць паверхневага нацяжэння на такой мяжы значна меншая, значыць, і работа, патрабуемая для яе стварэння, істотна меншая.

Пры вылучэнні на электродах газападобных прадуктаў значэнне $\Delta\varphi_{пнп}$ вялікае, і яго абавязкова трэба ўлічваць пры разліках. Пры выдзяленні металаў $\Delta\varphi_{пнп}$ малое, і ў першым прыбліжэнні на яго можна не звяртаць увагу.

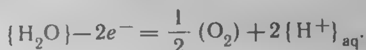
Значэнні перанапружання пры выдзяленні вадароду і кіслароду ў працэсе электролізу (для малых шчыльнасцей току) прыведзены ў дадатку VII, яны вялікія і маюць такі ж парадак, што і велічыні электродных патэнцыялаў, для разліку працэсаў электролізу іх улік абавязковы. Аднак значэнні $\Delta\varphi_{пнп}$ не могуць быць строга пастаяннымі і залежаць ад тэмпературы, інтэнсіўнасці перамешвання, шчыльнасці току і іншых умоў электролізу.

Пры электролізе водных раствораў электралітаў заўжды трэба ўлічваць і ўласную электралітычную дысацыяцыю вады



$$\{H_2O\}=\{H^+\}_{aq}+\{OH^-\}_{aq},$$

за кошт якой на электродах магчыма выдзяленне газападобных вадароду і кіслароду:

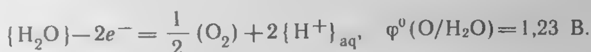


$$\{H_2O\}-2e^- = \frac{1}{2}(O_2)+2\{H^+\}_{aq}.$$

Калі ў растворы прысутнічаюць два і больш электралітаў, то ў першую чаргу на электродах будзе працякаць тая акісляльна-аднаўленчая рэакцыя, для ажыццяўлення якой неабходны меншы патэнцыял раскладання. На прыкладзе электролізу сумесі раствораў меднага купарвасу і сернай кіслаты можна высветліць пытанне аб магчымасці выдзялення медзі на катодзе без вадароду. Згодна з прынятай схемай раскладання, на плацінавым катодзе выдзяляецца медзь:

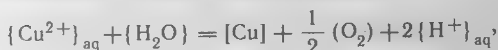
$$\{Cu^{2+}\}_{aq}+2e^- = [Cu],\ \varphi^0(Cu^{2+}/Cu)=0{,}34\ \text{В}.$$

Перанапружанне медзі будзем лічыць роўным нулю. На плацінавым анодзе ў кіслым растворы выдзяляецца кіслярод:



$$\{H_2O\}-2e^- = \frac{1}{2}(O_2)+2\{H^+\}_{aq},\quad \varphi^0(O/H_2O)=1{,}23\ \text{В}.$$

Адсюль сумарны працэс палярызацыі



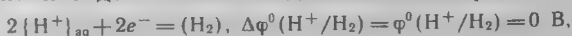
$$\{Cu^{2+}\}_{aq}+\{H_2O\} = [Cu]+\frac{1}{2}(O_2)+2\{H^+\}_{aq},$$

$$\Delta\varphi_{плр} = -0{,}34+1{,}23=0{,}89\ \text{В}.$$

Гэта азначае, што для падаўлення палярызацыі са знешняй крыніцы на электроды трэба падаць мінімальную $\Delta\varphi_{плр}=0{,}89$ В. Згодна з данымі дадатку VII, перанапружанне кіслароду на плаціне роўна 0,5 В. Такім чынам, патэнцыял раскладання

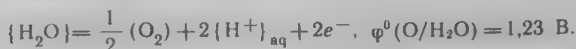
$$\Delta\varphi_{рск}=\Delta\varphi_{плр}+\Delta\varphi_{пнп}=0{,}89+0{,}5=1{,}39\ \text{В}.$$

Разлічым патэнцыял раскладання другога кампанента гэтага электраліту — сернай кіслаты, пры электролізе якой на катодзе павінен выдзяляцца вадарод:



$$2\{H^+\}_{aq}+2e^- = (H_2),\ \Delta\varphi^0(H^+/H_2)=\varphi^0(H^+/H_2)=0\ \text{В},$$

а на анодзе — кіслярод:



$$\{H_2O\} = \frac{1}{2}(O_2)+2\{H^+\}_{aq}+2e^-,\ \varphi^0(O/H_2O)=1{,}23\ \text{В}.$$

Сумарны працэс палярызацыі

$$\{H_2O\} = \frac{1}{2}(O_2) + (H_2)$$

характарызуецца рознасцю патэнцыялаў, якая роўна —1,23 В. Патэнцыялы перанапружання вадароду і кіслароду на плаціне роўны адпаведна 0,3 і 0,5 В, такім чынам, патэнцыял раскладання сернай кіслаты

$$\Delta\varphi_{рск} = \Delta\varphi_{плр} + \underset{пнп}{\Delta\varphi(H_2)} + \Delta\varphi(O_2) = 1{,}23 + 0{,}3 + \underset{пнп}{0{,}5} = 2{,}03\ В.$$

Гэта азначае, што пры напружанні знешняй крыніцы пастаяннага току ў межах ад 1,39 да 2,03 В на катодзе будзе выдзяляцца толькі медзь, а пры больш высокіх значэннях напружання — медзь і вадарод. Гэтак жа, падбіраючы адпаведныя напружанні знешняй крыніцы току, асобна выдзяляюць рэчывы, напрыклад з раствору серабра і медзі, кадмію і медзі.

Калі ж патэнцыялы раскладання змешаных электралітаў блізкія паміж сабой, то паасобнае аднаўленне іх правесці не ўдаецца. У падобных выпадках падбіраюць электроды з больш выгадным $\Delta\varphi_{пнп}$, або змяняюць pH раствору (напрыклад, у аміячным асяроддзі цынк утвараецца без выдзялення вадароду, а ў кіслым ці нейтральным — з выдзяленнем), або выкарыстоўваюць комплексаўтварэнне, якое прыводзіць да змянення акісляльна-аднаўленчых патэнцыялаў і г. д. Тэхніка і тэорыя электролізу распрацаваны ў наш час настолькі, што іншым разам ёсць магчымасць стварыць умовы, неабходныя для асобнага выдзялення кампанентаў складаных раствораў.

12.6. ЗАКОНЫ ФАРАДЭЯ

Коратка разгледзім два асноўныя законы электролізу, сфармуляваныя ў першай палове XIX ст. англійскім фізікам І. Фарадэем.

Першы закон Фарадэя: масы рэчываў, якія выдзяляюцца на электродах, прама прапарцыянальныя колькасці працякаючай праз раствор электрычнасці. Матэматычная форма выразу гэтага закону

$$m = K_э I\tau = K_э q, \tag{12.18}$$

дзе m — маса выдзеленага на электродзе рэчыва; I — сіла току; τ — час праходжання току; q — колькасць электрычнасці; $K_э$ — электрахімічны эквівалент. Пры сіле току 1 А за 1 с на электродзе выдзяляецца маса рэчыва

$$m = K_э.$$

Другі закон Фарадэя: пры прапусканні праз растворы розных электралітаў роўнай колькасці электрычнасці масы рэчываў, выдзеленых на электродах, прапарцыянальныя іх хімічным эквівалентам (Э). Адсюль вынікае, што адносіны хімічнага эквіваленту да электрахімічнага ёсць велічыня пастаянная для любых рэчываў, яе называюць *пастаяннай Фарадэя* (F):

$$F = \frac{Э}{K_э} = 96\,487 \text{ Кл} \cdot \text{моль}^{-1}. \qquad (12.19)$$

Такім чынам, для аднаўлення ці акіслення на электродах 1 моля любога рэчыва праз раствор электраліту трэба прапусціць ~96 500 Кл электрычнасці. Рашыўшы сумесна ўраўненні (12.18) і (12.19), атрымаем

$$m = \frac{ЭI\tau}{F} \quad \text{або} \quad Э = \frac{mF}{I\tau}. \qquad (12.20)$$

Паколькі вядома, што валентнасць X элемента ў хімічным злучэнні звязана з атамнай масай А суадносінамі

$$X = \frac{A}{Э},$$

атрымаем

$$A = \frac{mFX}{I\tau}.$$

Звычайна пры рабоце з растворамі электралітаў эксперыментатар ведае не масу рэчыва ў растворы, а яго канцэнтрацыю C. Па азначэнні, моль-эквівалентную канцэнтрацыю выражаюць суадносінамі

$$C = \frac{m}{ЭV}, \qquad (12.21)$$

дзе V — аб'ём раствору; m — маса рэчыва.

Пры сумесным рашэнні ўраўненняў (12.20) і (12.21) знаходзім час поўнага раскладання рэчыва пры электролізе:

$$\tau = \frac{CVF}{I}.$$

З дапамогай прыведзеных суадносін рашаюць электрахімічныя задачы, якія маюць вялікае практычнае значэнне ў такіх раздзелах, як хімічныя крыніцы электрычнай

энергіі, ахова металаў ад электрахімічнай карозіі, гальванічныя пакрыцці, электрахімічная ачыстка вады, электрахімічны сінтэз, электрахімічная апрацоўка металаў.

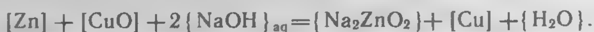
12.7. ХІМІЧНЫЯ КРЫНІЦЫ ТОКУ

Разгледзім прыклады практычнага прымянення электрахіміі. Вядома, што крыніцай электрычнай энергіі можа служыць любая акісляльна-аднаўленчая рэакцыя. Аднак практычна выкарыстоўваюць толькі некаторыя больш эканамічныя рэакцыі, якія даюць значную рознасць патэнцыялаў пры найменшай палярызацыі і нязменную з часам ЭРС, што дазваляе адбіраць вялікія токі. Сярод распаўсюджаных у наш час гальванічных элементаў можна назваць паветрана-цынкавыя, медна-аксідныя, аксідна-ртутныя, марганцава-цынкавыя.

У *паветрана-цынкавых элементах* адмоўным электродам служыць металічны цынкавы электрод, а актыўным рэчывам дадатнага электрода — кісларод паветра, які дыфундзіруе праз порысты вугальны электрод да паверхні падзелу электрод — электраліт. У якасці электраліту выкарыстоўваюць раствор NH_4Cl ці NaOH. У выпадку шчолачнага электраліту ў гальванічным элеменце працякае наступная акісляльна-аднаўленчая рэакцыя:

$$[Zn] + \frac{1}{2}(O_2) + 2\{NaOH\} = \{Na_2ZnO_2\} + \{H_2O\}.$$

У *медна-аксідных элементах* (МАЭ) адмоўным электродам служыць цынк, дадатным — аксід медзі, электраліт — шчолач. Пры рабоце такога элемента металічны цынк акісляецца, а аксід медзі аднаўляецца:



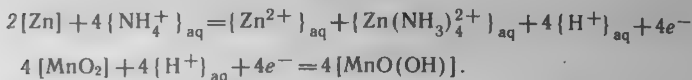
$$[Zn] + [CuO] + 2\{NaOH\}_{aq} = \{Na_2ZnO_2\} + [Cu] + \{H_2O\}.$$

У *аксідна-ртутных элементах* адмоўным электродам служыць амальгамаваны парашок цынку, дадатным — аксід ртуці ў сумесі з графітам, электраліт — раствор KOH. Асноўным акісляльна-аднаўленчым працэсам у гэтым элеменце з'яўляецца акісленне цынку і аднаўленне аксіду ртуці (II):

$$[Zn] + [HgO] = [ZnO] + \{Hg\}.$$

Часцей за ўсё выкарыстоўваюць танны, стабільны і ёмісты *марганцава-цынкавы элемент* (МЦ). У ім адзін электрод уяўляе сабой металічны цынк, другі — аксід марганцу (IV), электраліт — раствор хларыду амонію. Пры

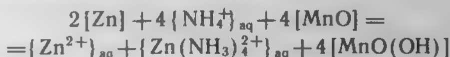
разамкнутым ланцугу на электродах устанаўліваюцца электрахімічныя раўнавагі:



$$2[Zn]+4\{NH_4^+\}_{aq}=\{Zn^{2+}\}_{aq}+\{Zn(NH_3)_4^{2+}\}_{aq}+4\{H^+\}_{aq}+4e^-$$

$$4[MnO_2]+4\{H^+\}_{aq}+4e^-=4[MnO(OH)].$$

Пры замыканні знешняга ланцуга працэсы, якія ідуць на адмоўна зараджаным цынкавым анодзе і дадатна зараджаным аксідна-марганцавым катодзе, пачынаюць ісці неабарачальна. Энергію сумарнага працэсу



$$2[Zn]+4\{NH_4^+\}_{aq}+4[MnO]=$$
$$=\{Zn^{2+}\}_{aq}+\{Zn(NH_3)_4^{2+}\}_{aq}+4[MnO(OH)]$$

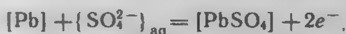
накіроўваюць на выкананне работы ў знешнім ланцугу (напрыклад, вярчэнне якара электраматора).

Усе пералічаныя вышэй гальванічныя элементы маюць разавае выкарыстанне, што зніжае іх практычную каштоўнасць. Іх агульная асаблівасць — неабарачальнасць працэсаў, г. зн. калі часткова або цалкам выкарыстаныя элементы падключыць да знешняй крыніцы пастаяннага току і прапусціць праз іх ток у зваротным напрамку, то ні адна з сістэм не вернецца ў зыходны стан.

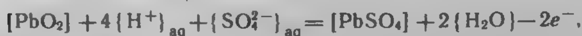
Існуюць і абарачальныя гальванічныя элементы, якія атрымалі назву *акумулятараў*. Прапускаючы праз разраджаны акумулятар ток ад знешняй крыніцы, можна вымусіць рэакцыю ісці ў зваротным, эндаэргічным, напрамку, што і адрознівае акумулятары ад звычайных гальванічных элементаў разавага дзеяння.

Сярод найбольш распаўсюджаных у наш час акумулятараў можна назваць свінцовыя (кіслотныя), жалезанікелевыя, кадміева-нікелевыя (шчолачныя) і сярэбранацынкавыя.

У гатовым да работы (зараджаным) свінцовым акумулятары анодам служыць металічны губкаваты свінец (абарачальны анод), катодам — аксід свінцу (IV). Электродныя працэсы можна выразіць ураўненнямі:



$$[Pb]+\{SO_4^{2-}\}_{aq}=[PbSO_4]+2e^-,$$



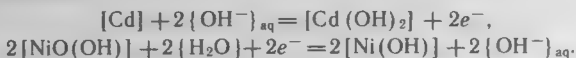
$$[PbO_2]+4\{H^+\}_{aq}+\{SO_4^{2-}\}_{aq}=[PbSO_4]+2\{H_2O\}-2e^-,$$

сумарны працэс

$$[Pb]+[PbO_2]+4\{H^+\}_{aq}+2\{SO_4^{2-}\}_{aq}=2[PbSO_4]+2\{H_2O\}.$$

Пры падключэнні зараджанага акумулятара да знешняй крыніцы току (зарадка) электрахімічныя працэсы будуць цалкам абарачальнымі.

Кадмiева-нікелевыя (КНА) і жалезна-нікелевыя (ЖНА) шчолачныя акумулятары маюць шмат агульнага. У гэтых акумулятарах дадатным электродам служыць NiO(OH), а адмоўным у ЖНА — жалеза, у КНА — кадмій; электраліт — раствор шчолачы KOH. Пры разамкнутым ланцугу на электродах устанаўліваецца электрахімічная раўнавага:



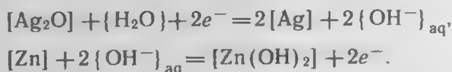
$$[Cd] + 2\{OH^-\}_{aq} = [Cd(OH)_2] + 2e^-,$$
$$2[NiO(OH)] + 2\{H_2O\} + 2e^- = 2[Ni(OH)] + 2\{OH^-\}_{aq}.$$

Пры замыканні знешняга ланцуга ідзе сумарная акісляльна-аднаўленчая рэакцыя

$$[Cd] + 2[NiO(OH)] + 2\{H_2O\} = [Cd(OH)_2] + 2[Ni(OH)_2],$$

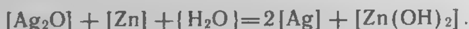
за кошт энергіі якой у ланцугу ўзнікае і выконвае работу электрычны ток. Пры зарадцы разраджанага акумулятара працэсы на яго электродах абарачаюцца, у выніку чаго зноў утвараюцца металічны кадмій і NiO(OH). Аналагічныя працэсы працякаюць на электродах і ў ЖНА.

У менш распаўсюджаным сярэбрана-цынкавым акумулятары катодам з'яўляецца Ag_2O, анодам — губкаваты цынк, электралітам — раствор KOH. Пры разамкнутым знешнім ланцугу на электродах устанаўліваецца раўнавага



$$[Ag_2O] + \{H_2O\} + 2e^- = 2[Ag] + 2\{OH^-\}_{aq},$$
$$[Zn] + 2\{OH^-\}_{aq} = [Zn(OH)_2] + 2e^-.$$

Пры рабоце акумулятара, калі знешні ланцуг замкнуты на нагрузку, у ім працякае сумарная акісляльна-аднаўленчая рэакцыя

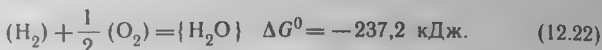


$$[Ag_2O] + [Zn] + \{H_2O\} = 2[Ag] + [Zn(OH)_2].$$

Разам з перавагамі акумулятары маюць шэраг істотных недахопаў — яны дарагія, з невялікай удзельнай ёмістасцю, крыніцай папаўнення энергіі ў іх можа быць толькі электраток. У многіх краінах свету праводзяць даследаванні па стварэнні элементаў, у якіх бы рабочыя рэчывы, што ўдзельнічаюць у рэакцыі токаўтварэння, бесперапынна падаваліся звонку да электродаў, а прадукты рэакцыі бесперапынна адводзіліся. Такія крыніцы электраэнергіі атрымалі назву *паліўных элементаў*.

Прыкладам можа служыць вадародна-кіслародны эле-

мент, у аснове дзеяння якога ляжыць рэакцыя акіслення вадароду:



$$(H_2)+\frac{1}{2}(O_2)=\{H_2O\} \quad \Delta G^0=-237{,}2 \text{ кДж.} \qquad (12.22)$$

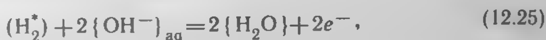
Пры звычайнай тэмпературы гэта рэакцыя не ідзе. Для яе ажыццяўлення неабходны каталізатары, у якасці якіх выкарыстоўваюць парашкі плаціны, паладыю, серабра і аксідаў некаторых металаў. Элемент складаецца з порыстых вугальных электродаў (якія ўтрымліваюць каталізатары), злучаных з рэзервуарамі вадароду і кіслароду. Электроды раздзелены растворам шчолачы. Вадарод дыфундзіруе праз порысты электрод з каталізатарамі (Pt і Pd), пры гэтым малаактыўны малекулярны вадарод актывуецца:

$$(H_2)\rightarrow(H_2^*). \qquad (12.23)$$

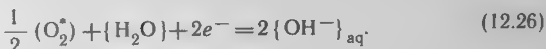
Кіслarод дыфундзіруе праз другі электрод, малекулы O_2 таксама актывуюцца каталізатарамі (Pt, Ag або аксіды металаў):

$$(O_2)\rightarrow(O_2^*). \qquad (12.24)$$

Пры разамкнутым знешнім ланцугу на мяжы электродаў з растворам электраліту ўстанаўліваюцца электрахімічныя раўнавагі:



$$(H_2^*)+2\{OH^-\}_{aq}=2\{H_2O\}+2e^-, \qquad (12.25)$$



$$\frac{1}{2}(O_2^*)+\{H_2O\}+2e^-=2\{OH^-\}_{aq}. \qquad (12.26)$$

Пры замыканні знешняга ланцуга ў ім пачынае ісці электрычны ток за кошт працякання экзаэргічнай рэакцыі (12.22), якая атрымліваецца пры падсумоўванні працэсаў (12.23) — (12.26). Як бачна зураўнення (12.25), электроны генерыруюцца на вадародным электродзе (анодзе), адкуль па знешнім ланцугу яны перацякаюць на кіслародны электрод (катод), дзе і выкарыстоўваюцца для ажыццяўлення рэакцыі (12.26).

У наш час інтэнсіўна распрацоўваюць і іншыя паліўныя элементы на аснове больш танных і каларыйных відаў паліва, такіх, як аксід вугляроду, спірты і розныя нафтапрадукты. У якасці акісляльніка, акрамя кіслароду, выкарыстоўваюць фтор і хлор. Прымяненне паліўных элементаў у народнай гаспадарцы адкрывае вялікія магчымасці на шляху прамога ператварэння хімічнай энергіі

паліва ў электрычную з высокім каэфіцыентам карыснага дзеяння.

12.8. ЭЛЕКТРАХІМІЧНАЯ КАРОЗІЯ

Утварэнне гальванічных пар у металах і сплавах можа насіць самаадвольны характар і быць крыніцай карозіі.

Пад *электрахімічнай карозіяй* разумеюць працэсы ўзаемадзеяння металаў і сплаваў з электралітамі (воднымі растворамі, расплавамі солей і інш.). Гэта ўзаемадзеянне можа быць падзелена на наступныя самастойныя працэсы:

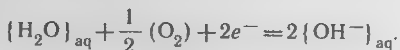
а) анодны — растварэнне металу

$$[Me]+aq=\{Me^{n+}\}_{aq}+ne^-,$$

б) катодны — звязванне лішкавых электронаў, якія ўтвараюцца ў анодным якім-небудзь рэчывам, названым *дэпалярызатарам.* У звычайных умовах дэпалярызатарамі могуць служыць малекулы вады, кіслароду і інш. У якасці прыкладу дэпалярызацыі можна прывесці рэакцыі:

$$2\{H_2O\}_{aq}+2e^-=(H_2)+2\{OH^-\}_{aq}$$

і



$$\{H_2O\}_{aq}+\frac{1}{2}(O_2)+2e^-=2\{OH^-\}_{aq}.$$

Адносіны металаў да электрахімічнай карозіі вызначаюцца велічынёй іх нармальных электродных патэнцыялаў, згодна з якімі ўсе металы дзеляць на 4 групы:

А — металы павышанай актыўнасці, ад шчолачных да кадмію ($\varphi^0\leqslant-0,4$ В), якія карадзіруюць нават у нейтральных водных асяроддзях без кіслароду і акіслялнікаў;

Б — металы сярэдняй актыўнасці, ад кадмію да вадароду ($\varphi^0=0,0$ В), устойлівыя ў нейтральных растворах пры адсутнасці кіслароду і няўстойлівыя ў кіслых асяроддзях;

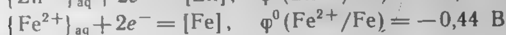
В — металы малой актыўнасці — вісмут, медзь, сурма, мыш'як, серабро, ртуць, родый (φ^0 ад 0 да $+0,8$ В), у адсутнасці кіслароду і другіх акіслялнікаў устойлівыя не толькі ў нейтральных, але і ў кіслых асяроддзях;

Г — высакародныя металы — золата, плаціна, ірыдый, паладый,— устойлівыя ва ўсіх асяроддзях, акрамя кіслых, у прысутнасці моцных акіслялнікаў.

Карозія рэзка змяншае тэрмін жыцця металічных вырабаў, што прыносіць вялікую шкоду народнай гаспа-

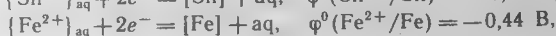
дарцы. Для барацьбы з карозіяй часцей за ўсё прымяняюцца металічныя (цынкавыя, хромавыя, нікелевыя, свінцовыя, алюмініевыя і інш.) і неметалічныя (азатаваныя, фасфатаваныя, сіліцыраваныя, лакафарбавыя, пластмасавыя і гуміраваныя) пакрыцці, пратэктарная ахова і апрацоўка каразійнага асяроддзя інгібітарамі.

Пратэктарная ахова заключаецца ў тым, што з двух злучаных паміж сабой і апушчаных у электраліт металаў раствараецца (г. зн. падвяргацца электрахімічнай карозіі) будзе той, які мае больш адмоўнае значэнне φ^0. Так, калі жалеза і цынк злучаны паміж сабой і апушчаны ў раствор электраліту

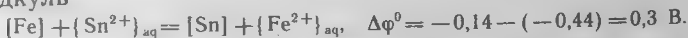
$$\{Zn^{2+}\}_{aq} + 2e^- = [Zn], \quad \varphi^0(Zn^{2+}/Zn) = -0{,}76\ В$$

$$\{Fe^{2+}\}_{aq} + 2e^- = [Fe], \quad \varphi^0(Fe^{2+}/Fe) = -0{,}44\ В$$

$$[Zn] + \{Fe^{2+}\}_{aq} = [Fe] + \{Zn^{2+}\}_{aq}, \quad \Delta\varphi^0 = -0{,}44 - (-0{,}76) = 0{,}32\ В,$$

то цынк будзе выцясняць жалеза з раствору. Гэта азначае, што, пакуль ёсць металічны цынк, жалеза, якое знаходзіцца з ім у кантакце, раставарацца, г. зн. карадзіравацць, не будзе. Від ахоўнага металічнага пакрыцця трэба выбіраць з дакладным улікам умоў, у якіх будзе знаходзіцца ахоўваемы пакрыццём метал. З прыведзенага прыкладу відаць, што цынкавае пакрыццё жалеза — добрая ахова супраць электрахімічнай карозіі. Другое распаўсюджанае пакрыццё жалеза — алавянае (луджэнне) — у тых жа ўмовах будзе спрыяць узмацненню карозіі жалеза, сапраўды:

$$\{Sn^{2+}\}_{aq} + 2e^- = [Sn] + aq, \quad \varphi^0(Sn^{2+}/Sn) = -0{,}14\ В,$$

$$\{Fe^{2+}\}_{aq} + 2e^- = [Fe] + aq, \quad \varphi^0(Fe^{2+}/Fe) = -0{,}44\ В,$$

адкуль


$$[Fe] + \{Sn^{2+}\}_{aq} = [Sn] + \{Fe^{2+}\}_{aq}, \quad \Delta\varphi^0 = -0{,}14 - (-0{,}44) = 0{,}3\ В.$$

Атрыманае значэнне $\Delta\varphi^0 = +0{,}30$ В для працэсу выцяснення волава і разбурэння жалеза сведчыць аб тым, што гэты працэс пойдзе з вялікім выйгрышам энергіі:

$$\Delta G^0_{298} = -nF\Delta\varphi^0 = -2 \cdot 96\,487 \cdot 0{,}3 = -57{,}9\ кДж.$$

Тэорыя і практыка электролізу дазваляюць шырока выкарыстоўваць гальванічныя пакрыцці, электроліз расплаўленых солей, электрасінтэз, гідраэлектраметалургію для стварэння шчыльных пакрыццяў адных металаў другімі. Электрахімічным шляхам ажыццяўляюць таксама пакрыцці цынкам, кадміем, меддзю, нікелем, хромам, волавам, серабром, золатам і сплавамі — латунню, бронзай. Акісляльныя працэсы, якія ідуць пры электролізе на ано-

дзе, выкарыстоўваюць для электрапаліроўкі металаў, іх анодна-механічнай апрацоўкі і нанясення трывалых ахоўных аксідных плёнак (аксідзіраванне). Метадам электролізу расплаўленых солей у заводскіх умовах атрымліваюць металічны алюміній (электролізам расплаву $Al_2O_3+Na_3AlF_6$), магній (з расплаву $MgCl_2$), натрый (з расплаву NaOH ці NaCl), літый, калій, кальцый, берылій (з расплаваў хларыдаў) і інш. Важныя для сучаснай хімічнай прамысловасці і галагеніднай металургіі газападобныя хлор і фтор таксама атрымліваюць электролізам расплаўленых солей — хларыдаў і фтарыдаў.

Электролізам водных раствораў (гідраэлектраметалургічны шлях) рафінуюць медзь, серабро, золата, нікель, кобальт, свінец, электраэкстрагіруюць цынк, кадмій, марганец, хром. Электролізам водных раствораў атрымліваюць прамысловыя колькасці вадароду, кіслароду, пераксіду вадароду і надсернакіслых злучэнняў, шчолачы, гіпахларыту натрыю, хлорнай кіслаты, перманганату калію, свінцовых бяліл, гідрасульфату натрыю. Вялікае значэнне маюць электрахімічныя спосабы сінтэзу розных арганічных злучэнняў.

Глава 13. ЭЛЕКТРАХІМІЧНЫЯ МЕТАДЫ ДАСЛЕДАВАННЯ

Кандуктаметрыя. Патэнцыяметрыя. Электродныя патэнцыялы ў расплаўленых солях. Паляраграфія. Амперметрычнае цітраванне. Дыферэнцыяльная або вытворная паляраграфія.

13.1. КАНДУКТАМЕТРЫЯ

Да электрахімічных метадаў даследавання фізічных і хімічных працэсаў у розных асяроддзях (водных і няводных растворах, салявых расплавах, калоідных, цвердафазных і іншых сістэмах) адносяць тыя, якія заснаваны на вымярэнні электрычнай праводнасці раствораў, вызначэнні рознасці акісляльна-аднаўленчых патэнцыялаў, вывучэнні электрафарэтычных з'яў, пабудове і аналізе паляраграм і г. д.

Прымяненне гэтых метадаў дазваляе атрымліваць колькасныя характарыстыкі электралітычнай дысацыяцыі слабых электралітаў, растваральнасці малараствальных солей, ступені гідролізу, рухомасці іонаў і калоідных

часціц; вызначаць pH раствораў, ажыццяўляць тонкі аналіз на ўтрыманне нязначных прымесей і г. д.

Дастаткова шырока ў неарганічнай хіміі выкарыстоўваюць кандуктаметрыю (вымярэнне электрычнай праводнасці), патэнцыяметрыю, паляраграфію і іншыя электрахімічныя метады.

Кандуктаметрыя ўключае ў сябе групу метадаў вызначэння і вывучэння электрычнай праводнасці раствораў, якая ўяўляе сабой велічыню, адваротную амічнаму супраціўленню.

У адпаведнасці з законам Ома сіла току I, які працякае праз раствор электраліту, прама прапарцыянальна падзенню напружання U у растворы і адваротна прапарцыянальна яго супраціўленню R, г. зн.

$$I=\frac{U}{R} \quad \text{або} \quad R=\frac{U}{I}.$$

Супраціўленне праваднiка (электраліту) R прапарцыянальна яго працягласці l і адваротна прапарцыянальна плошчы папярочнага сячэння S:

$$R=\rho\frac{l}{S},$$

дзе ρ — удзельнае супраціўленне, якое характарызуе прыроду праваднiка.

Велічыню, адваротную супраціўленню

$$\varkappa=1/\rho\ (\text{См}\cdot\text{м}^{-1}), \qquad (13.1)$$

называюць *удзельнай электрычнай праводнасцю* або *сіменсам* (См) пры ўмове, калі $l=1$ м і $S=1$ м^2.

Для раствораў электралітаў звычайна ўводзяць паняцце *эквівалентнай электрычнай праводнасці* λ, якая характарызуе праводнасць слоя раствору, што знаходзіцца паміж дзвюма паралельнымі плоскасцямі, размешчанымі на адлегласці 1 м, і такой плошчай, каб паміж імі змясціўся 1 экв рэчыва.

Удзельная (13.1) і эквівалентная электраправоднасць звязана наступным чынам:

$$\lambda=\varkappa\frac{1}{C}\ (\text{См}\cdot\text{экв}^{-1}\cdot\text{м}^2), \qquad (13.2)$$

дзе C — канцэнтрацыя раствору, экв/м^3.

Адсюль вынікае, што эквівалентная электраправоднасць раствораў солей, кіслот і асноў залежыць ад канцэнтрацыі раствору, а таксама ад ліку праводзячых іонаў

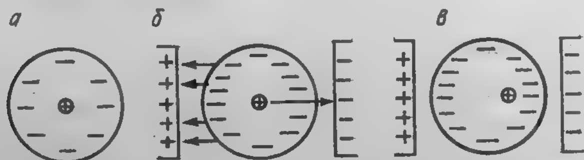
у растворы і іх рухомасці. Апошняя вызначаецца скорасцю руху іонаў у напрамку электрычнага поля пры падзенні патэнцыялу, роўным 1 В·1 м. З павелічэннем развядзення (змяншэннем канцэнтрацыі раствору электраліту) эквівалентная электрычная праводнасць (13.2) узрастае, імкнучыся пры бясконцым развядзенні да гранічнага значэння λ_0. Згодна з тэорыяй Арэніуса, ступень электралітычнай дысацыяцыі α звязана з электрычнай праводнасцю суадносінамі

$$\alpha = \frac{\lambda_c}{\lambda_0}, \tag{13.3}$$

дзе λ_c — электраправоднасць раствору з канцэнтрацыяй C.

Суадносіны (13.3) справядлівыя толькі для слабых электралітаў з электрычнай праводнасцю, прапарцыянальнай ліку іонаў у растворы; для раствораў моцных электралітаў, іоны якіх у растворы ўзаемадзейнічаюць, яны непрыдатныя. Колькасны ўлік міжіоннага ўзаемадзеяння зрабілі П. Дэбай і Е. Хюкель. Яны стварылі дастаткова стройную тэорыю электрастатычнага ўзаемадзеяння гідратаваных іонаў у растворы, якая атрымала далейшае развіццё (галоўным чынам адносна электрычнай праводнасці раствораў) у працах Л. Анзагера. У адпаведнасці з асноўнымі палажэннямі гэтай тэорыі ўзаемадзеянне іонаў разглядаецца з пазіцый не толькі электрастатычнага прыцяжэння або адштурхвання, але і цеплавога руху, які імкнецца разбурыць упарадкаванае чаргаванне дадатна і адмоўна зараджаных іонаў. У выніку дзеяння гэтых дзвюх сіл кожны іон аднаго знака (рыс. 13.1.1, *а*) будзе акружаны дыфузнай сферай з іонаў другога знака.

Калі такі іон аказваецца ў электрастатычным полі двух электродаў (рыс. 13.1.1,*б*,*в*), то на яго пачынаюць дзейнічаць дзве супрацьлегла накіраваныя сілы. У выніку з'яўляюцца *электрафарэтычны эфект* (сустрэчны рух іона і яго іоннай атмасферы пры ўмове, што скорасці гэтых



Рыс. 13.1.1. Схематычны відарыс дадатнага іона ў растворы, акружанага дыфузнай сферай з адмоўна зараджаных іонаў.

рухаў розныя, паколькі неаднолькавыя радыусы іона і яго атмасферы) і *эфект часу рэлаксацыі* (рознасць у часе перамяшчэння іона і яго атмасферы), якія змяншаюць рухомасць іона. Асноўваючыся на падрабязных разважаннях, Анзагер вывеў ураўненне электрычнай праводнасці разбаўленых моцных электралітаў

$$\lambda=\lambda_0-(a\lambda_0+b)\sqrt{C}, \tag{13.4}$$

дзе C — канцэнтрацыя іонаў электраліту; $a=\frac{8{,}2\cdot10^5}{(DT)^{3/2}}$; $b=\frac{8{,}24\cdot10^{-4}}{(DT)^{1/2}\cdot\eta}$ (D — дыэлектрычная пастаянная; η — вязкасць раствору).

З суадносін (13.4) відаць, што каэфіцыент $(a\lambda_0+b)$ залежыць ад прыроды электраліту і тэмпературы (табл. 13.1).

Табл. 13.1. **Эквівалентная электрычная праводнасць электралітаў у водным растворы**

Растворанае рэчыва	$\lambda_0\cdot10$ (См·м^2)/экв	
	291 K	298 K
$LiCl$	98,4	115,0
$NaCl$	108,4	126,5
KCl	129,4	149,8
$LiNO_3$	95,1	—
$NaNO_3$	105,3	—
KNO_3	126,4	144,9

Для канцэнтраваных раствораў моцных электралітаў справядліва другое ўраўненне Анзагера:

$$\frac{1}{\lambda}=\frac{1}{\lambda_0}+\left[\frac{a\lambda_0+b}{\lambda_0^2}\right]\sqrt{C}. \tag{13.5}$$

З павышэннем градыента патэнцыялу знешняга поля, прыкладаемага да раствору, эквівалентная электрычная праводнасць узрастае (эфект М. Віна). Гэта абумоўлена наступным. З павелічэннем рознасці патэнцыялаў паміж электродамі скорасць руху іонаў становіцца такой вялікай, што іонная атмасфера не паспявае ўтварацца (іон як бы выскоквае са сваёй «шубы»), у выніку рэлаксацыйны і электрафарэтычны эфекты памяншаюцца.

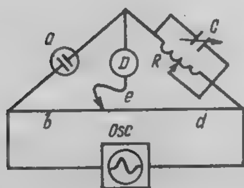
Пры прапусканні электрычнага току праз электраліт

адбываецца электроліз і звязаная з ім палярызацыя электродаў, якой можна пазбегнуць, выкарыстаўшы пераменны ток. П. Дэбай і Х. Фалькенгаген устанавілі, што пры частаце ваганняў пераменнага току звыш 5 МГц эквівалентная электрычная праводнасць павялічваецца, набліжаючыся да гранічнага значэння, якое крыху меншае за λ_0. Прычына гэтай з'явы заключаецца ў тым, што высокія частоты спрыяюць знікненню эфекту рэлаксацыі. Такім чынам, велічыня b ва ўраўненнях (13.4) і (13.5) вельмі малая ў параўнанні з λ_0, таму эквівалентная электрычная праводнасць набліжаецца не да λ_0, а да $\lambda_0 - b\sqrt{C}$.

Электрычную праводнасць раствораў звычайна вымяраюць з дапамогай маста пераменнага току, або маста Кальраўша, найпрасцейшая схема якога прыведзена на рыс. 13.1.2. Нулявы ток у дэтэктары (адсутнасць усплёску светлавога сігналу на экране асцылографа) будзе мець месца пры ўмове выканання балансу

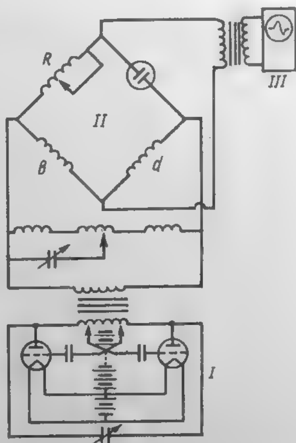
$$\frac{R_a}{R_b} = \frac{R}{R_d},$$

Больш складаная схема маста пераменнага току дадзена на рыс. 13.1.3. Тут збалансаваны лямпавы асцылятар *I* дазваляе атрымліваць частоты ваганняў ад 1000 да 3000 Гц. Баланс маста ўстанаўліваюць з дапамогай электроннага асцылографа *III*.



Рыс. 13.1.2. Схема маста пераменнага току:

a — сасуд для вымярэння электраправоднасці; *R* — пераменнае супраціўленне (магазін супраціўленняў); *C* — электрычны кандэнсатар пераменнай ёмістасці; *b*, *d* — плечы рэахорды з рухомым кантактам *e*; *D* — дэтэктар сігналу пераменнага току ў маставой схеме (звычайна электронны асцылограф); Osc — крыніца пераменнага току (лямпавы генератар пераменнага току або ў самым простым выпадку сецявы ток).



Рыс. 13.1.3. Схема маста пераменнага току (абазначэнні тыя ж, што і на рыс. 13.1. 2).

Для вымярэння электрычнай праводнасці раствораў часцей за ўсё выкарыстоўваюць шкляныя сасуды з упаянымі плацінавымі электродамі. Па атрыманых такім чынам даных разлічваюць *удзельную электрычную праводнасць* $\varkappa$:

$$\varkappa = \frac{K^*}{R},$$

дзе K^* — пастаянная прыбора, якую вызначаюць па стандартных рэчывах з вядомай электрычнай праводнасцю з суадносін

$$K^* = \varkappa_{ст} R_{ст}.$$

Тут $\varkappa_{ст}$ і $R_{ст}$ — адпаведна ўдзельная электрычная праводнасць і супраціўленне стандартнага раствору (звычайна воднага раствору хлорыстага калію).

У табл. 13.2 прадстаўлены значэнні $\varkappa_{ст}$ раствораў KCl, якія выкарыстоўваюць для вызначэння велічыні K^*. Каб

Табл. 13.2. **Удзельная электрычная праводнасць раствораў KCl**

Канцэнтрацыя, кмоль·м$^{-3}$	Значэнні $\varkappa$, См·м$^{-1}$		
	273 K	291 K	298 K
0,01	0,077512	0,122269	0,141145
0,1	0,71543	1,11919	1,28862
1	6,5430	9,8201	11,1733

атрымаць значэнні ісціннай электрычнай праводнасці раствору, трэба да электрычнай праводнасці вады, якая не павінна перавышаць $1 \cdot 10^{-4}$ См·м$^{-1}$, дадаць значэнні $\varkappa$, прыведзеныя ў табл. 13.2.

Метады вымярэння электрычнай праводнасці раствораў шырока выкарыстоўваюць для вызначэння канстант электралітычнай дысацыяцыі слабых электралітаў, канцэнтрацый раствораных рэчываў або іх растваральнасці, ступені і канстанты гідролізу солей, утрымання растворанай формы метадам кандуктаметрычнага цітравання і г. д.

Значэнні канстант электралітычнай дысацыяцыі вельмі разбаўленых адна-аднавалентных раствораў слабых электралітаў вылічваюць на аснове закону развядзення Оствальда

$$K_c = \frac{C_0\alpha^2}{1-\alpha} \qquad (13.6)$$

і меркавання аб ідэальнасці такіх раствораў. Пры падстаноўцы ўраўнення (13.3) у (13.6) атрымаем ураўненне Краўса і Брэя пры $\alpha \ll 1$

$$\lg \lambda_c = \lg \lambda_0 - \frac{1}{2} \lg \frac{C_0}{K_c}, \qquad (13.7)$$

зручнае для графічнага вызначэння λ_0 і K_c па доследных даных для λ_c і розных значэнняx C_0. Аднак нават для разбаўленых раствораў электралітаў адхіленне ад ідэальнасці дастаткова вялікае. Таму замест канцэнтрацыі ва ўраўненнях (13.6) і (13.7) трэба выкарыстоўваць актыўнасць a_i, звязаную з канцэнтрацыяй суадносінамі

$$a_i = C_i \gamma_i, \qquad (13.8)$$

дзе γ_i — каэфіцыент актыўнасці.

Падставіўшы ўраўненне (13.8) у (13.6), знаходзім

$$K_c = \frac{C_0\alpha^2\gamma_i^2}{(1-\alpha)\gamma_m}, \qquad (13.9)$$

дзе γ_i і γ_m — каэфіцыенты актыўнасці іонаў і недысацыіраваных малекул.

Значэнні каэфіцыентаў актыўнасці γ_i іонаў у першым прыбліжэнні вылічваюць па формуле

$$\lg \gamma_i = -A\sqrt{C_0\alpha},$$

дзе $A = 0{,}509$ для адна-аднавалентных электралітаў пры 298 К. Велічыню α ў адрозненне ад ураўнення (13.3) знаходзім з суадносін

$$\alpha = \frac{\lambda_c}{\lambda_0}\varphi,$$

дзе $\varphi = f(C_0, K, \lambda)$.

Даныя па вымярэнні электрычнай праводнасці раствораў выкарыстоўваюць таксама для вызначэння ступені і канстанты гідролізу (13.9) солей. Гэта заснавана на тым, што пры гідролізе электрычная праводнасць змяняецца, паколькі працэс ідзе са змяненнем канцэнтрацыі іонаў вадароду, якія валодаюць вялікай рухомасцю. Ступень і канстанту гідролізу разлічваюць з прымяненнем таго ж матэматычнага апарату, што і пры разліку канстант электралітычнай дысацыяцыі.

Па выніках вымярэння электрычнай праводнасці насычаных раствораў маларастваральных электралітаў вылічваюць растваральнасць маларастваральных электралітаў. Для гэтай мэты выкарыстоўваюць формулу (13.2), у якой значэнне $\varkappa$ атрымліваюць з эксперыменту, а замест λ падстаўляюць λ_0, што справядліва пры малой растваральнасці даследуемага рэчыва. Велічыня λ_0 можа быць узята з табліц або знойдзена з гранічных рухомасцей іонаў:

$$\lambda_0 = (u_0 - v_0) F, \tag{13.10}$$

дзе u_0 і v_0 — абсалютныя скорасці дадатна і адмоўна зараджаных іонаў пры напружанасці поля, роўнай адзінцы; F — лік Фарадэя.

Пры сумесным рашэнні ўраўненняў (13.2) і (13.5) атрымаем больш строгія суадносіны

$$\frac{C}{\varkappa} = \frac{1}{\lambda_0} + \frac{(a\lambda_0 + b)}{\lambda_0^2} \sqrt{C}, \tag{13.11}$$

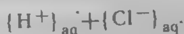
з якіх лёгка разлічыць шукаемую канцэнтрацыю C, што характарызуе растваральнасць.

Важнай вобласцю прымянення методыкі вымярэння электрычнай праводнасці з'яўляецца *кандуктаметрычнае цітраванне*. Каб растлумачыць сутнасць гэтага метаду спатрабуецца нагляднае ўяўленне аб адрозненні ў скорасцях руху іонаў рознай прыроды пры $H=1$. Некаторыя значэнні u_0 і v_0 прыведзены ў табл. 13.3.

Табл. 13.3. **Абсалютная скорасць і радыус іонаў у бясконца разбаўленых растворах пры 291,1 К**

Катыён	$u_0 \cdot 10^6$, м·с$^{-1}$	r·10, нм	Аніён	$v_0 \cdot 10^6$ м·с$^{-1}$	r·10, нм
H^+	32,42	0,253	OH^-	18,02	0,443
Li^+	3,44	2,36	F^-	4,83	1,68
Na^+	4,56	1,80	Cl^-	6,76	1,20
K^+	6,65	1,21	Br^-	6,97	1,16
Rb^+	6,84	1,16	I^-	6,85	1,16
Cs^+	6,98	1,16	NO_3^-	6,38	1,27

Дапусцім, што ў кювеце знаходзіцца раствор салянай кіслаты HCl, якая цалкам дысацыіравана на іоны:

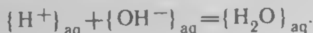

$$\{H^+\}_{aq} + \{Cl^-\}_{aq}.$$

Выкарыстоўваючы ўраўненні (13.10), (13.11) і даныя табл. 13.3, вы-

значаем эквівалентную электрычную праводнасць λ_0 гэтага электраліту:

$$\lambda_0 = F(32{,}42+6{,}76)\cdot 10^{-6} = 3{,}78\ (\text{См}\cdot\text{м}^2)/\text{экв}. \qquad (13.12)$$

Калі ў раствор кіслаты дабаўляць NaOH, то гідраксід-іоны будуць звязваць іоны вадароду ў маладысацыіраваную форму:



$$\{H^+\}_{aq} + \{OH^-\}_{aq} = \{H_2O\}_{aq}.$$

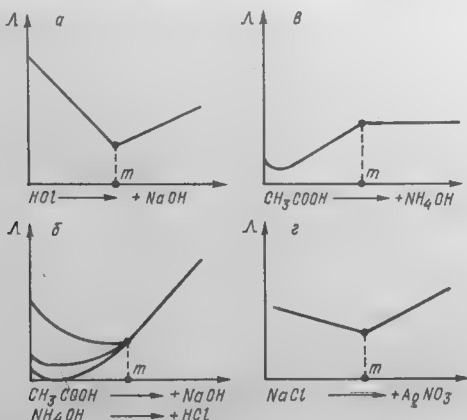
У выніку павялічваецца канцэнтрацыя іонаў $\{Na^+\}_{aq}$ і застаецца нязменнай канцэнтрацыя іонаў $\{Cl^-\}_{aq}$. Эквівалентная электрычная праводнасць гэтай пары іонаў

$$\lambda_0 = F(4{,}56+6{,}76)\cdot 10^{-6} = 1{,}09\ (\text{См}\cdot\text{м}^2)/\text{экв} \qquad (13.13)$$

у тры разы меншая, чым у выпадку (13.12), г. зн. пры нейтралізацыі кіслаты шчолаччу электрычная праводнасць раствору будзе змяншацца да дасягнення мінімуму ў эквівалентным пункце, у выпадку лішку шчолачы ў растворы пачынае ўзрастаць канцэнтрацыя гідраксід-іонаў. Такім чынам, асноўным працэсам становіцца павелічэнне канцэнтрацыі іонаў $\{Na^+\}_{aq} + \{OH^-\}_{aq}$, эквівалентная электрычная праводнасць якіх

$$\lambda = F(4{,}56+18{,}02)\cdot 10^{-6} = 2{,}18\ (\text{См}\cdot\text{м}^2)/\text{экв}. \qquad (13.14)$$

Пры параўнанні ўраўненняў (13.14) і (13.13) бачым, што пасля прахоходжання эквівалентнага пункта электрычная праводнасць раствору зноў узрастае (рыс. 13.1.4, *а*). Праекцыя пункта злому гэтай крывой на вось колькасці дабаўляемай шчолачы ўказвае, колькі патрабуецца NaOH для 100%-й нейтралізацыі раствору. Крывыя на рыс. 13.1.4, *б, в, г* таксама маюць зломы, і праекцыі іх указваюць на колькасныя суадносіны кампанентаў у эквівалентным пункце *m*.

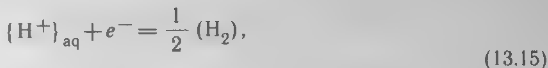


Рыс. 13.1.4. Крывыя кандуктаметрычнага цітравання:

а — моцнай кіслаты моцнай шчолаччу або наадварот; *б* — слабай кіслаты моцнай асновай або наадварот; *в* — слабай кіслаты слабай асновай; *г* — цітраванне з асаджэннем.

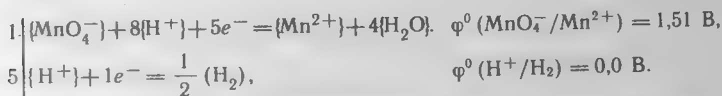
13.2. ПАТЭНЦЫЯМЕТРЫЯ

Патэнцыяметрыя ўяўляе сабой метад вымярэння напружання гальванічных элементаў, складзеных з двух паўэлементаў, якія характарызуюцца пэўнымі значэннямі патэнцыялаў. Адзін з паўэлементаў павінен быць стандартным электродам параўнання. Афіцыйна прызнаным стандартным паўэлементам параўнання служыць *нармальны вадародны электрод (НВЭ)*, у аснове якога ляжыць рэакцыя (рыс. 13.2.1)



$$\{H^+\}_{aq} + e^- = \frac{1}{2}(H_2), \qquad C_{H^+} = 1\ \frac{моль}{л},\ p = 1\ атм,\ T = 298\ K. \qquad (13.15)$$

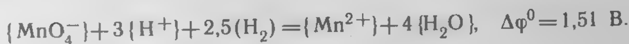
Асноўным спосабам вымярэння напружання гальванічных элементаў з'яўляецца *метад патэнцыяметрычнай кампенсацыі* (рыс. 13.2.2). Тут у якасці прыкладу выкарыстоўваюць гальванічны элемент, пабудаваны на рэакцыях



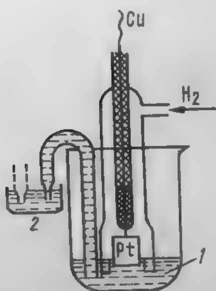
$$1 \,|\, \{MnO_4^-\} + 8\{H^+\} + 5e^- = \{Mn^{2+}\} + 4\{H_2O\}, \quad \varphi^0(MnO_4^-/Mn^{2+}) = 1{,}51\ В,$$

$$5 \,|\, \{H^+\} + 1e^- = \frac{1}{2}(H_2), \quad \varphi^0(H^+/H_2) = 0{,}0\ В.$$

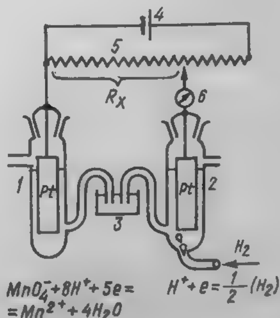
Адсюль для акісляльна-аднаўленчай рэакцыі знаходзім



$$\{MnO_4^-\} + 3\{H^+\} + 2{,}5(H_2) = \{Mn^{2+}\} + 4\{H_2O\}, \quad \Delta\varphi^0 = 1{,}51\ В.$$



Рыс. 13.2.1. Схема вадароднага электрода:
1 — водны раствор кіслаты HCl ці H_2SO_4 ($a_{H^+} = 1$); *2* — пераход «электралітычны ключ» да другога паўэлемента.



Рыс. 13.2.2. Патэнцыяметрычная схема вымярэння ЭРС гальванічнага элемента.

Прыведзеная ў сумарным ураўненні рэакцыі велічыня $\Delta\varphi^0 = 1{,}51$ В можа быць атрымана з эксперыменту (як вынік патэнцыяметрычнага вымярэння) толькі ў тым выпадку, калі даследуемы паўэлемент *1* адпавядае стандартным умовам (13.15), г. зн. калі канцэнтрацыі, а дакладней актыўнасці, іонаў MnO_4^-, H^+ і Mn^{2+} роўныя адзінцы, а тэмпература складае 298 К. Для гэтых умоў энергія Гібса

$$\Delta G^0_{298} = -nF\Delta\varphi^0 \qquad (13.16)$$

становіцца роўнай

$$\Delta G^0_{298} = -\frac{5 \cdot 96487 \cdot 1{,}51}{1} = -728{,}6 \text{ кДж.}$$

Атрыманы вынік паказвае, што разгледжаная рэакцыя ідзе злева направа і практычна да канца

$$K_c = 10^{\frac{728\,600}{19{,}14 \cdot 298}} \approx 10^{128}.$$

Калі ж канцэнтрацыі (актыўнасці) іонаў у растворы не роўныя адзінцы, патэнцыял электрода *5* будзе іншым і вылічваць яго трэба па ўраўненні Нернста:

$$\varphi\,(MnO_4^-/Mn^{2+}) = 1{,}51 + \frac{0{,}059}{5}\lg\frac{C_{MnO_4^-}\,C^8_{H^+}}{C_{Mn^{2+}}}.$$

Разгледзім рыс. 13.2.2. Тут паўэлементы *1* і *2*, злучаныя электралітычным ключом *3*, падключаны да патэнцыяметрычнай схемы, што складаецца са знешняй крыніцы пастаяннага току *4*, напружанне якой вядома і ў працэсе вымярэння не змяняецца. Нагрузкай для крыніцы служыць балансіровачнае супраціўленне *5*. Рухомы кантакт супраціўлення праз нуль-гальванометр *6* падключаны да кантакту аднаго з электродаў даследуемага гальванічнага элемента. Відавочна, што калі знешняя крыніца току і даследуемы гальванічны элемент падключаны насустрач адзін аднаму, то на супраціўленні можна знайсці такое становішча рухомага кантакту, пры якім ток у ланцугу перастане цячы і нуль-гальванометр будзе паказваць нуль. Умову такога балансу можна запісаць у выглядзе суадносін

$$\frac{\Delta\varphi}{\Delta\varphi_{зн}} = \frac{R_x}{R_{аг}},$$

дзе $\Delta\varphi$ — рознасць патэнцыялаў даследуемага гальваніч-

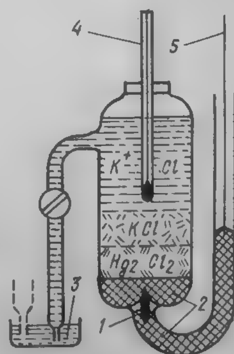
нага элемента; $\Delta\varphi_{зн}$ — розңасць патэнцыялаў знешняй крыніцы току; $R_{аг}$ — агульнае супраціўленне; R_x — частка гэтага супраціўлення, якая адказвае ўмове балансу.

Акрамя апісанага способу для вымярэння напружання гальванічнага элемента выкарыстоўваюць вальтметры з вялікім уваходным супраціўленнем (дзесяткі і сотні МОм), дакладнасць якіх дасягае 0,01 мВ і вышэй.

Выбар абсталявання і прыбораў для вымярэння напружання гальванічнага элемента вызначаецца патрабуемай дакладнасцю вымярэнняў. З мэтай атрымання эталонных даных неабходна састаўляць ланцуг элемента без вадкаснага злучэння, напружанне якога вымяраюць з дапамогай прэцызійных вальтметраў. Для большасці практычных задач дастатковай з'яўляецца дакладнасць да 1 мВ. У такіх выпадках можна прымяняць высакаомныя вальтметры. У якасці электродаў параўнання зручна выкарыстоўваць каламельныя, хлорсярэбраныя, ртутна-аксідныя, ртутна-сульфатныя і інш.

З павелічэннем дакладнасці вымярэння неабходна прымаць меры для ўстаранення дыфузійнага патэнцыялу, які ўзнікае на мяжы раствораў у даследуемым паўэлеменце і электродзе параўнання за кошт рознай рухомасці іонаў. Велічыню дыфузійнага патэнцыялу разлічыць або вымераць з дастатковай дакладнасцю можна толькі для абмежаванага ліку электрахімічных ланцугоў. Таму на практыцы для элімінавання дыфузійнага патэнцыялу вадкаснае злучэнне паўэлементаў выконваецца праз прамежную ёмістасць, запоўненую электралітам, іоны якога маюць блізкія рухомасці. У шэрагу выпадкаў велічыню дыфузійнага патэнцыялу можна ўлічыць метадам падвойнай экстрапаляцыі.

Устройства *каламельнага электрода* паказана на рыс. 13.2.3. У адрозненне ад НВЭ яго патэнцыял не роўны нулю і павінен папярэдне вызначацца. Аднак у сувязі з тым, што іоны K^+ і Cl^- маюць блізкія рухомасці, насыча-



Рыс. 13.2.3. **Схема каламельнага электрода параўнання:**
1 — плацінавая ўпайка; *2* — ртуць; *3* — электралітычны ключ; *4* — тэрмометр; *5* — медны праваднік.

ны раствор KCl, які выкарыстоўваюць у якасці электраліту ў каламельным электродзе, дае мізэрны дыфузійны скачок патэнцыялу з растворам любога іншага электраліту даследуемага электрода, і ў гэтым яго перавага.

Асновай каламельнага электрода служыць металічная ртуць, якая знаходзіцца ў кантакце з іонамі Hg_2^{2+} у растворы KCl, крыніцай іонаў Hg_2^{2+} — маларастваральная каламель Hg_2Cl_2, прычым утрыманне гэтых іонаў вызначаецца канцэнтрацыяй KCl (іонаў Cl^-). Чым вышэй канцэнтрацыя KCl і чым больш зрушана раўнавага растваральнасці

$$[Hg_2Cl_2] = \{Hg_2^{2+}\} + 2\{Cl^-\},\ \Delta G^0_{298} = 101{,}99\ \text{кДж},\ K = 1{,}1 \cdot 10^{-18}$$

улева, тым большае адмоўнае значэнне патэнцыялу каламельнага электрода. Пры 298 K ён мае наступныя значэнні адносна НВЭ:

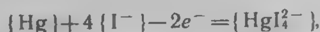
канцэнтрацыя KCl, кмоль·м$^{-3}$	0,1	1,0	насычаны раствор
патэнцыял, В	+0,3365	+0,2828	+0,2438

У насычаным растворы пастаянства канцэнтрацыі іонаў хлору падтрымліваецца аўтаматычна. Аднак недахопам такога электрода з'яўляецца вялікі тэмпературны каэфіцыент, выкліканы змяненнем канцэнтрацыі насычанага раствору хларыду калію пры змяненні тэмпературы.

Ртутна-сульфатны электрод складаецца з металічнай ртуці, сульфату ртуці (I) Hg_2SO_4 і раствору, які ўтрымлівае 3,75 моля сернай кіслаты на 1 кг H_2O. Патэнцыял яго адносна НВЭ пры 298 K роўны 0,614 В.

Ртутна-аксідны электрод складаецца з ртуці, HgO, раствору KOH з канцэнтрацыяй 1 кмоль/м^3 і мае патэнцыял +0,107 В адносна НВЭ.

Ртутна-ёдыдны электрод складаецца з ртуці і насычанага раствору ёдыду калію, які ў 10^{-4} м^3 утрымлівае 4,2 г KI і 1,3 г HgI_2. Яго патэнцыял роўны + 0,02 В (НВЭ). Пры ўказаным саставе раствору ў ім утвараецца комплекс $K_2[HgI_4]$. Электрод практычна не палярызуецца, таму што пры рабоце ў якасці анода ртуць пераходзіць у раствор, утвараючы $K_2[HgI_4]$,



$$\{Hg\} + 4\{I^-\} - 2e^- = \{HgI_4^{2-}\},$$

а калі ён выступае як катод, тая ж рэакцыя працякае ў зваротным напрамку з утварэннем металічнай ртуці.

Хлорсярэбраны электрод складаецца з пласціны металічнага серабра, пакрытай тонкім слоем $AgCl$ і апушчанай у раствор KCl ці HCl. Яго патэнцыял (НВЭ) складае $+0{,}290$ В у растворы 0,1 кмоль/м^3 KCl і $+0{,}237$ В у растворы 1,0 кмоль/м^3 KCl.

Можна было б назваць яшчэ шэраг электродаў, іх выбар вызначаецца саставам раствору выпрабавальнага паўэлемента. У залежнасці ад пастаўленай задачы выкарыстоўваюць такі электрод, састаў раствору якога блізкі да саставу раствору выпрабавальнага паўэлемента, каб пазбегнуць памылак пры вымярэнні рознасці патэнцыялаў, звязаных з узнікненнем дыфузійнага патэнцыялу на мяжы раствор — раствор. Так, вывучаючы хларыдныя сістэмы, трэба выкарыстаць хлорсярэбраны электрод або каламельны, сульфатныя — ртутна-сульфатныя і г. д.

Патэнцыяметрычныя метады даследавання прымяняюць не толькі пры вывучэнні працэсаў у водных растворах ці на мяжы падзелу раствор — цвёрдае цела. У апошнія гады вялікае значэнне набыла патэнцыяметрыя расплаваў і нават патэнцыяметрыя цвердафазных сістэм у шырокім інтэрвале тэмператур.

Асноўная задача патэнцыяметрычнага метаду даследавання — вывучэнне фізіка-хімічных характарыстык акісляльна-аднаўленчых рэакцый, якія ажыццяўляюцца ў гальванічных элементах. Канструкцыя гэтых элементаў дае магчымасць вылічыць значэнні $\Delta\varphi$ працэсаў, а яны ў сваю чаргу — змяненні энергіі Гібса (13.16), энтрапіі

$$\Delta S^\circ = nF\left(\frac{\partial \Delta\varphi^\circ}{\partial T}\right)_p,$$

энтальпіі (цеплавы эфект рэакцыі)

$$\Delta H^\circ = \Delta G^\circ + nFT\left(\frac{\partial \Delta\varphi^\circ}{\partial T}\right)_p,$$

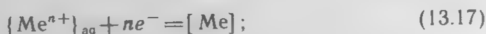
а таксама велічыню канстанты раўнавагі

$$K = \exp\left(\frac{nF}{RT}\Delta\varphi^\circ\right).$$

Другая вобласць прымянення метадаў патэнцыяметрыі — вызначэнне канцэнтрацый (актыўнасцей) іонаў у растворах. Для гэтай мэты звычайна выкарыстоўваюць гальванічныя элементы, якія складаюцца з індыкатарнага і дапаможнага электродаў.

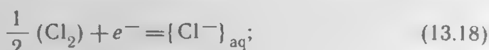
Індыкатарны электрод павінен быць абарачальным у адносінах да іона, актыўнасць якога трэба вызначыць. Індыкатарнымі могуць быць:

а) металічныя электроды, абарачальныя ў адносінах да сваіх іонаў,— для вымярэння актыўнасцей катыёнаў металаў



$$\{Me^{n+}\}_{aq} + ne^- = [Me]; \qquad (13.17)$$

б) электроды, абарачальныя ў адносінах да аніёнаў, напрыклад хлорны,— для вымярэння актыўнасцей аніёнаў



$$\frac{1}{2}(Cl_2) + e^- = \{Cl^-\}_{aq}; \qquad (13.18)$$

в) электроды, абарачальныя ў адносінах да катыёнаў і аніёнаў, напрыклад ртутна-сульфатны, хлорсярэбраны і г. д.,— для вымярэння актыўнасцей як катыёнаў, так і аніёнаў.

Патэнцыялы індыкатарных абарачальных электродаў, такіх, як (13.17) і (13.18), звязаны з канцэнтрацыямі адпаведных іонаў суадносінамі:

$$\varphi(Me^{n+}/Me) = \varphi_a^0 + \frac{RT}{nF}\ln a_{Me^{n+}} \approx \varphi_a^0 + \frac{RT}{nF}\ln C_{Me^{n+}}$$

і

$$\varphi(Cl/Cl^-) = \varphi_b^0 + \frac{RT}{nF}\ln\frac{p_{Cl_2}}{a_{Cl^-}} \approx \varphi_b^0 + \frac{RT}{nF}\ln\frac{p_{Cl_2}}{C_{Cl^-}}.$$

У якасці дапаможнага электрода, які валодае пастаянным патэнцыялам, у залежнасці ад вырашаемай задачы часцей выкарыстоўваюць каламельны і хлорсярэбраны. Саставім гальванічны элемент з індыкатарнага φ і дапаможнага $\varphi_{дап}$ электродаў, для якога $\varphi - \varphi_{дап} = U = \Delta\varphi$:

$$\Delta\varphi_a = \varphi_a - \varphi_{дап} = \varphi_a^0 + \frac{RT}{nF}\ln a_{Me^{n+}} - \varphi_{дап},$$

$$\Delta\varphi_b = \varphi_b - \varphi_{дап} = \varphi_b^0 + \frac{RT}{nF}\ln\frac{p_{Cl_2}}{a_{Cl^-}} - \varphi_{дап},$$

адкуль можна разлічыць значэнні актыўнасцей пры 298 К:

$$\begin{aligned} \ln a_{Me^{n+}} &= [\Delta\varphi_a - \varphi_a^0 + \varphi_{дап}]\ 38{,}92\ n, \\ \ln a_{Cl^-} &= [\varphi_b^0 - \varphi_{дап} - \Delta\varphi_b]\ 38{,}92\ n, \end{aligned} \qquad (13.19)$$

дзе

$$\frac{nF}{RT}=\frac{96487\,n}{8{,}31\cdot 298}=38{,}92\cdot n.$$

Найважнейшая практычная задача патэнцыяметрыі — вызначэнне канцэнтрацый кіслот ці асноў, г. зн. pH раствораў. Канцэнтрацыя іонаў H^+ аказвае істотны ўплыў на хімічныя працэсы, якія працякаюць у водных і няводных (але з наяўнасцю атамаў вадароду) асяроддзях, у тым ліку і ў біялагічных сістэмах. Напрыклад, кроў здаровага чалавека мае pH 7,3—7,4. Зніжэнне гэтага паказчыка да 7,2 сведчыць аб парушэнні нармальнай жыццядзейнасці, а pH=7,1 — аб неабарачальных змяненнях.

Вялікае значэнне мае pH для характарыстыкі глебы. Так, падзолістыя глебы маюць pH 4,5—6,0, чарназёмныя — 6,5—7,2, карбанатныя шэразёмы — 7,5. Бульба пладаносіць пры pH 5,0—5,5, жыта — пры 6,0—6,5, пшаніца — пры 6,4—7,8. У свежага малака pH=6,8, а пры pH=4,7 яно згусае. Важную ролю адыгрывае pH як тэхналагічны параметр у фармацэўтычнай прамысловасці, хімічнай, цэлюлозна-папяровай, гідраметалургічнай, гарбарнай, у прамысловасці штучных валокнаў, пластычных мас і інш. Усё гэта сведчыць аб неабходнасці дакладнага вымярэння гэтай велічыні.

Пры вымярэнні pH раствораў, акрамя ўжо ўпамянутых, выкарыстоўваюць і іншыя электроды, напрыклад плаціну ў растворы, насычаным хінгідронам (злучэнне хінону і гідрахінону); некаторыя металы (сурма, вісмут, малібдэн, вальфрам), пакрытыя плёнкамі сваіх аксідаў, а таксама спецыяльнае шкло (шкляны электрод).

У якасці прыкладу саставім гальванічны элемент з індыкатарнага вадароднага электрода (13.15)

$$\varphi_{H^+}=\frac{RT}{F}\ln a_{H^+}$$

і аднаго з дапаможных электродаў (13.19). У гэтым выпадку формула для разліку актыўнасці вадародных іонаў будзе мець выгляд

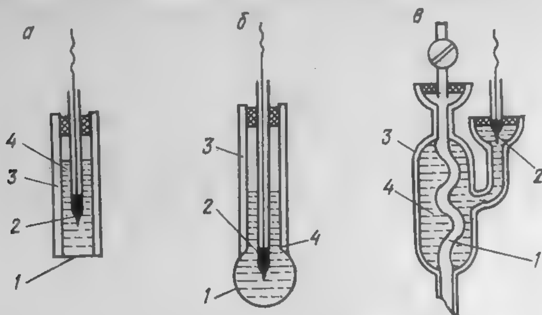
$$\lg a_{H^+}=[\Delta\varphi+\varphi_{\text{дап}}]\ 38{,}92$$

або

$$\text{pH}=-[\Delta\varphi+\varphi_{\text{дап}}]\ 38{,}92.$$

Найбольшае распаўсюджанне пры вымярэнні pH раствораў як у лабараторных, так і ў прамысловых умовах

атрымаў *шкляны электрод* (рыс. 13.2.4). Гэта невялікі сасуд са шкла, які завяршаецца танкасценнай (0,06—0,1 мм) мембранай, шарыкам ці трубкай са спецыяльнага электроднага шкла, якое валодае прыметнай электрычнай праводнасцю, што звязана з наяўнасцю ў саставе шкла іонаў натрыю або літыю, здольных міграваць пад дзеяннем электрычнага поля.



Рыс. 13.2.4. Розныя тыпы шклянога электрода:
а — з плоскай шкляной мембранай; *б* — з шарыкавай; *в* — з трубчастай; *1* — мембрана са спецыяльнага электроднага шкла; *2* — хлорсярэбраны электрод; *3* — шкляны корпус электрода; *4* — раствор 0,1 кмоль·м$^{-3}$ HCl.

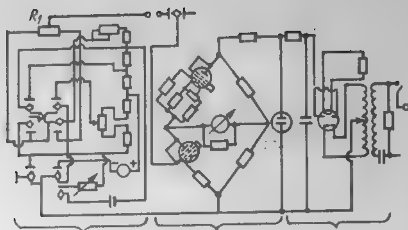
Схема канструкцыі гальванічнага элемента са шкляным электродам прыведзена на рыс. 13.2.5. Тэорыя шклянога электрода распрацавана акад. Б. П. Нікольскім і яго школай.

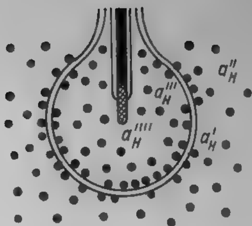
Разгледзім працэс узнікнення патэнцыялу шклянога электрода на мяжы з растворам, які ўтрымлівае іоны вадароду. Пры змяшчэнні такога электрода ў раствор (рыс. 13.2.6) іоны вадароду пачынаюць выцясняць іоны шчолачнага металу (натрыю ці літыю) з паверхні электроднага шкла. З-за адрознення энергетычнага стану іонаў у растворы і на паверхні шкла размеркаванне іх паміж растворам і паверхняй на ўнутраным і знешнім баках шклянога шарыка будзе неаднолькавым. Так, патэнцыял (скачок патэнцыялу) на знешняй паверхні шарыка

$$\varphi_{зн} = \varphi^0_{зн} + \frac{RT}{F} \ln \frac{a''_{H^+}}{a'_{H^+}}, \qquad (13.20)$$

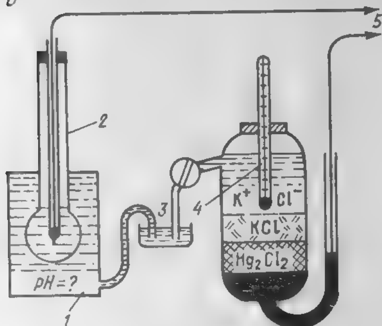
а на ўнутранай

$$\varphi_{ун} = \varphi^0_{ун} + \frac{RT}{F} \ln \frac{a''''_{H^+}}{a'''_{H^+}}.$$





Рыс. 13.2.6. Схема ўзнікнення рознасці патэнцыялаў на знешняй і ўнутранай паверхнях шклянога электрода (кропкамі ўмоўна паказаны іоны вадароду).



Рыс. 13.2.5. Схема гальванічнага элемента са шкляным электродам для вызначэння pH:

а — вымяральная схема; б — электрахімічная ячэйка; 1 — раствор з невядомым pH; 2 — шкляны электрод; 3 — электралітычны ключ; 4 — каламельны электрод; 5 — выхад да pH-метра (электронны ўзмацняльнік з патэнцыяметрам).

Рознасць патэнцыялаў паміж знешняй і ўнутранай паверхнямі шклянога электрода

$$\varphi_{зн}-\varphi_{ун}=\varphi^0_{зн}-\varphi^0_{ун}+\frac{RT}{F}\ln\frac{a''_{H^+}}{a'_{H^+}}+\frac{RT}{F}\ln\frac{a'''_{H^+}}{a''''_{H^+}}$$

ці

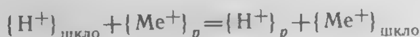
$$\Delta\varphi=\Delta\varphi^0+\frac{RT}{F}\ln\frac{a''_{H^+}a'''_{H^+}}{a'_{H^+}a''''_{H^+}}.$$

Выраз $\varphi^0+\frac{RT}{F}\ln\frac{a'''_{H^+}}{a'_{H^+}}=U_{AC}$ атрымаў назву *патэнцыя-*

лу асіметрыі. Ен вельмі малы, хаця і не роўны нулю. З улікам гэтага патэнцыялу маем

$$U=U_{ас}+\frac{RT}{F}\ln\frac{a''_{H^+}}{a'''_{H^+}}.$$

Вядома, што іоны вадароду ў растворы і іоны шчолачнага металу ў шкле здольны ўступаць у рэакцыю абмену



$$\{H^+\}_{шкло}+\{Me^+\}_p=\{H^+\}_p+\{Me^+\}_{шкло}$$

і гэты працэс абарачальны. Дадзеная раўнавага характарызуецца канстантай абмену

$$K_{абм}=\frac{a''_{H^+}a^{ст}_{Me^+}}{a^{ст}_{H^+}a^{p}_{Me^+}}, \qquad (13.21)$$

якая звычайна вельмі вялікая і мае парадак 10^{10} — 10^{14}.

Выкарыстаўшы ўраўненні (13.20) і (13.21), для патэнцыялу шклянога электрода атрымаем

$$\varphi_{зн}=\varphi^0_{зн}+\frac{RT}{F}\ln\frac{a^p_{Me^+}K_{абм}}{a^{ст}_{Me^+}}.$$

Адсюль для слабашчолачных і кіслых раствораў

$$\varphi_{зн}=\varphi^0_{зн}+\frac{RT}{F}\ln\frac{a''_{H^+}}{a^{ст}_{H^+}}=\varphi^0_{зн}+\frac{RT}{F}\ln a''_{H^+}-\frac{RT}{F}\ln a^{ст}_{H^+},$$

або, спрасціўшы,

$$\varphi_{зн}=A+\frac{RT}{F}\ln a''_{H^+}, \qquad (13.22)$$

г. зн. знешняя паверхня шкляной мембраны дзейнічае як вадародны электрод. Такі ж разлік справядлівы і ў адносінах $\varphi_{ун}$.

Для моцнашчолачных раствораў знак ва ўраўненні (13.22) змяніцца:

$$\varphi_{зн}=A'-\frac{RT}{F}\ln a''_{H^+},$$

і інтэрпрэтацыя гэтага ўраўнення запатрабуе ўключэння дадатковых характарыстык.

Звяртаючыся зноў да рыс. 13.2.6, нагадаем, што, акрамя скачка патэнцыялу на шкляной мембране, для ўсяго ланцуга гальванічнага элемента трэба ўлічваць патэнцыялы хлорсярэбранага φ_{AgCl} (размешчанага ўнутры шклянога шарыка) і каламельнага $\varphi_{Hg_2Cl_2}$ электродаў. У выніку рознасць патэнцыялаў φ гальванічнага элемента, прадстаўленага на рысунку, можа быць выражана ўраўненнем

$$\Delta U = \underbrace{[\varphi_{AgCl} + \varphi_{зн} + \varphi_{Hg_2Cl_2} + \varphi_{ун}]}_{\Delta U_{ст}} + \frac{RT}{F} \ln a''_{H^+}$$

або

$$\Delta U = \Delta U_{ст} + \frac{RT}{F} \ln a''_{H^+},$$

у якім велічыню $\Delta U_{ст}$ вызначаюць шляхам каліброўкі па ЭРС гальванічнага элемента з вядомай канцэнтрацыяй іонаў вадароду.

З-за высокага амічнага супраціўлення шкляной мембраны электрода рознасць патэнцыялаў гальванічнага элемента (гл. рыс. 13.2.6) не можа быць вымерана з вялікай дакладнасцю (супраціўленне мембраны супараўнальна з супраціўленнем высакаомных вальтметраў). У гэтых выпадках звычайна выкарыстоўваюць лямпавыя патэнцыяметры. Спрошчаная схема такога патэнцыяметра прыведзена на рыс. 13.2.5, *а*, дзе паказаны тры блокі, якія выконваюць самастойныя функцыі. Блок сілкавання *I* служыць крыніцай стабілізаванага аноднага напружання для сілкавання блока лямпавага ўзмацняльніка *II*. Блок узмацняльніка, сабраны па дыферэнцыяльнай схеме для ўстаранення ваганняў току напалу лямп, прызначаны для ўзмацнення сігналу з патэнцыяметрычнага блока *III*. Блок патэнцыяметра, прынцыповая схема якога падобная паказанай на рыс. 13.2.2, служыць для вызначэння рознасці патэнцыялаў гальванічнага элемента, складзенага са шклянога і каламельнага электродаў. Рознасць патэнцыялаў колькасна вызначаюць пераменным супраціўленнем R_1, шкала якога праградуіравана ў адзінках pH даследуемага раствору.

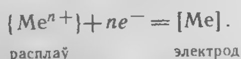
Існуе шмат разнавіднасцей шкляных электродаў, якія, акрамя вымярэння pH раствораў, дазваляюць вызначаць канцэнтрацыі іонаў шчолачных металаў, амонію, серабра, праводзіць даследаванні глебы, марской і падглебавых вод, біялагічных сістэм і г. д.

Шкляныя электроды атрымалі шырокае распаўсюджанне і пры вывучэнні акісляльна-аднаўленчых працэсаў (рэдоксметрыя). Для гэтай мэты распрацаваны рэдоксметрычныя шкляныя электроды. Яны непрыгодныя для вызначэння pH раствораў, канцэнтрацый іонаў металаў у растворах, але абарачальна рэагуюць на змяненне акісляльнага патэнцыялу. Гэтыя электроды выпрабляюць са спецыяльнага шкла на аснове аксідаў металаў пераменнай валентнасці (напрыклад, жалеза, тытан) з паўправадніковымі ўласцівасцямі. Перанос току праз шкло ажыццяўляецца не іонамі, а электронамі.

13.3. ЭЛЕКТРОДНЫЯ ПАТЭНЦЫЯЛЫ Ў РАСПЛАЎЛЕНЫХ СОЛЯХ

Электрахімічныя працэсы ў салявых расплавах (галагенідныя, аксідныя, змешаныя) адрозніваюцца ад працэсаў у водных растворах перш за ўсё ўмовамі, паколькі працякаюць пры дастаткова высокіх тэмпературах і ў асяроддзях, што не ўтрымліваюць палярных малекул вады з яе спецыфічнымі ўласцівасцямі. У сувязі з разнастайнасцю саставу, будовы і ўласцівасцей розных солей разгледзім пытанне аб электродных патэнцыялах на прыкладзе простых і найбольш поўна вывучаных хларыдных расплаваў. Пры патэнцыяметрычным даследаванні расплаўленых хларыдаў выкарыстоўваюць металічныя, вугальныя, графітавыя, карбідныя, нітрыдныя, аксідныя ці аксідна-вугальныя электроды.

Металічныя электроды абменьваюцца з расплаўленым электралітам іонамі па схеме



Высокія тэмпературы расплаваў садзейнічаюць працяканню пабочных абменных рэакцый з утварэннем іонаў металаў рознай валентнасці:

$$\underset{\text{электрод}}{[Me]}=\{\underbrace{xMe^{m+}+(1-x)Me^{n+}}_{\text{расплаў}}+[xm+(1-x)n]\}e^{-}.$$

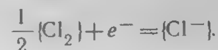
Раўнавазе

$$\underset{\text{расплаў}}{\{Me^{n+}\}}+\frac{n-m}{m}\underset{\text{электрод}}{[Me]}=\frac{n}{m}\underset{\text{расплаў}}{\{Me^{m+}\}}$$

пры ўмове $n>m$ адпавядае канстанта раўнавагі

$$K_a = \frac{a_{Me^{m+}}^{n/m}}{a_{Me^{n+}}}.$$

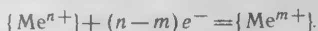
Вугальныя і графітавыя электроды працуюць звычайна ў атмасферы хлору і таму функцыянуюць як хлорны электрод у хларыдным расплаве:



$$\frac{1}{2}\{Cl_2\} + e^- = \{Cl^-\}.$$

адсарбіраваны — расплаў

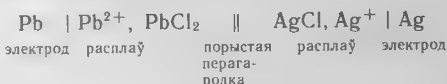
Адначасова на вугальных і графітавых электродах могуць працякаць працэсы, якія прыводзяць да перазараду іонаў металу ў расплаве:



$$\{Me^{n+}\} + (n-m)e^- = \{Me^{m+}\}.$$

расплаў — расплаў

Пры пабудове з электродаў гальванічных элементаў расплаўленыя электраліты паўэлементаў адзначанага вышэй віду злучаюць з дапамогай порыстых перагародак, якія перашкаджаюць змяшэнню, але прапускаюць іоныпераносчыкі току. Прыкладам можа служыць свінцова-сярэбраны гальванічны элемент:



$$Pb \mid Pb^{2+}, PbCl_2 \parallel AgCl, Ag^+ \mid Ag$$

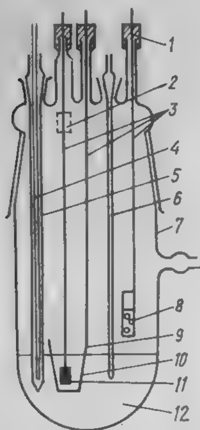
электрод — расплаў — порыстая перагародка — расплаў — электрод

Вялікае значэнне для якасці работы высокатэмпературных гальванічных элементаў мае матэрыял порыстай дыяфрагмы, які не павінен разбурацца і ўзаемадзейнічаць з электралітам. Часцей за ўсё ў выпадку хларыдных расплаваў выкарыстоўваюць дыяфрагмы з загартаванага пры тэмпературы вышэй 1073 K азбесту $Mg_3Si_2O_7 \cdot 2H_2O$. Апрацаваны такім чынам, ён можа вытрымаць тэмпературы да 1773 K. Іншым разам для тых жа мэт прымяняюць порыстыя сценкі тыгляў са спечаных Al_2O_3, BeO, ZrO_2 і іншых керамічных матэрыялаў.

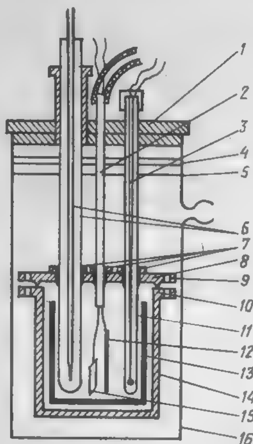
Электралітычныя ячэйкі звычайна вырабляюць з кварцу, які ўстойлівы да многіх галагенідаў, акрамя фтарыдаў, а таксама да акісляльнікаў — хлору, кіслароду, азоту. Аднак ён лёгка ўзаемадзейнічае з расплавамі, што ўтрымліваюць іоны ніжэйшых валентнасцей многіх актыўных металаў (рэдказямельныя элементы, цырконій, торый, уран і інш.), і з актыўнымі металамі.

На рыс. 13.3.1 прыведзена схема ячэек для вымярэння

раўнаважных, а на рыс. 13.3.2 — акісляльна-аднаўленчых патэнцыялаў металаў у хларыдных расплавах. Як відаць з рысункаў, вымяральныя ячэйкі герметызаваны для ства-



Рыс. 13.3.1. Ячэйка для вымярэння раўнаважных патэнцыялаў металаў у раўнаважных солях:
1 — гумавыя пробкі; *2, 9* — металічны электрод да і ў момант вымярэння ЭРС; *3* — токападводы; *4* — графітавы хлорны электрод; *5* — кварцавы чахол для хлорнага электрода; *6* — тое ж для тэрмапары; *7* — кварцавы корпус прыбора; *8* — тыгель з гетэра; *10* — тыгель з вокісу берылію; *11* — даследуемая салявая сістэма; *12* — салявы расплаў.



Рыс. 13.3.2. Ячэйка для вымярэння раўнаважных акісляльна-аднаўленчых патэнцыялаў у расплавах:
1 — гумавая накрыўка; *2* — алундавая двухканальная трубка; *3* — тэрмапара; *4* — экран з фтарапласту; *5* — экран з нікелю; *6* — алундавая прабірка для хлорнага электрода і вугальны хлорны электрод; *7* — заціскныя гайкі; *8* — азбеставыя ўшчыльненні; *9* — стальная накрыўка ячэйкі; *10* — пракладка; *11* — тэрмапара ў чахле; *12, 15* — электроды з жалеза «армко»; *13* — тыгель з аксіду берылію; *14* — стальны корпус; *16* — кварцавы корпус прыбора.

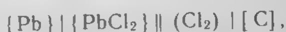
рэння ў іх жаданай атмасферы (інертная, акісляльная і г. д.). Як правіла, такія ячэйкі перад пачаткам доследу вакуумуюць, расплаўлены электраліт вытрымліваюць некаторы час у вакууме для выдзялення раствораных газаў, а затым запаўняюць прыбор чыстым аргонам, геліем або азотам. Умовы ізатэрмічнасці выконваюцца прымяненнем масіўных металічных блокаў, у якія змяшчаюць электралітычныя ячэйкі. Тэмпературу ў ячэйках вымяраюць з дапамогай тэрмапар.

У якасці электралітаў прымяняюць не чыстыя расплаўленыя хларыды, а растворы вывучаемых хларыдаў. Гэты прыём выкарыстоўваюць звычайна ў тых выпадках, калі даследуемы хларыд або лёгкалятучы пры температу-

ры плаўлення, або няплаўкі. Электродамі параўнання ў такіх элементах служаць металічныя (свінцовыя, сярэбраныя, плацінавыя) або хлорны.

Свінец плавіцца пры тэмпературы 600 К, у кантакце з расплавамі хларыдаў, якія больш тугаплаўкія (тэмпература плаўлення $PbCl_2$ роўна 771 К), ён знаходзіцца ў вадкім стане. Таму яго змяшчаюць у доўгія прабіркі са шкла, фарфору або кварцу, а токападводы вырабляюць з жалезнага, малібдэнавага ці вальфрамавага дроту. У якасці электраліту выкарыстоўваюць чысты расплаўлены $PbCl_2$, а таксама растворы яго ў расплавах хларыдаў шчолачных металаў.

ЭРС гальванічнага элемента



$$\{Pb\} \mid \{PbCl_2\} \parallel (Cl_2) \mid [C],$$

складзенага са свінцовага і хлорнага электродаў, выражаюць ураўненнем

$$\Delta\varphi = 1{,}75 - 6{,}2 \cdot 10^{-4}\, T \ \ (В).$$

Для ячэек з растворамі $PbCl_2$ у сумесях хларыдаў шчолачных металаў значэнні ЭРС знойдзены эксперыментальна і прадстаўлены ў табл. 13.4.

Табл. 13.4. **ЭРС свінцова-хлорнага гальванічнага элемента**

Электраліт	Утрыманне $PbCl_2$, мол. долі, %	$\Delta_\varphi = a - b \cdot 10^{-4} T$, В	
		a	b
Эўтэктыка LiCl—KCl	50,0	1,781	6,1
	10,0	1,826	5,6
0,5NaCl—0,5KCl	19,3	1,745	4,8
	2,01	1,768	3,8

Сярэбраныя электроды параўнання шырока выкарыстоўваюць пры вывучэнні хларыдных расплаваў. Серабро плавіцца пры тэмпературы 1234 К, таму электроды з гэтага металу маюць выгляд дроту або пласцінкі, апушчанай у расплаў AgCl ці раствор хлорыстага серабра ў расплаўленых хларыдах шчолачных металаў.

ЭРС гальванічнага элемента

$$[Ag] \mid \{AgCl\} \parallel (Cl_2) \mid [C],$$

памераную ў інтэрвале тэмператур 743—873 К, апісваюць ураўненнем

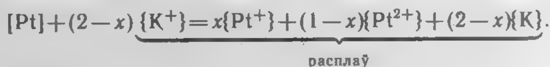
$$\Delta\varphi = 1{,}1259 - 2{,}92 \cdot 10^{-4}\,T \ \ (\text{В}).$$

ЭРС гальванічнага элемента з электралітам, які ўяўляе сабой раствор AgCl у эўтэктыцы LiCl — KCl, змяняецца ў залежнасці ад тэмпературы і канцэнтрацыі згодна са значэннямі каэфіцыентаў a і b, прыведзенымі ў табл. 13.5.

Табл. 13.5. **ЭРС сярэбрана-хлорнага элемента**

Утрыманне AgCl у эўтэктыцы LiCl—KCl, мол. долі, %	Тэмпература, К	$\Delta\varphi = a - b \cdot 10^{-4} T$, В	
		a	b
50,0	673—873	1,117	2,45
10,0		1,109	1,47
1,0		1,352	0,25
50,95	1040—1098	1,116	2,33
19,66		1,102	1,55
3,67		1,107	0,30

Плаціна пры ўзаемадзеянні з хларыднымі расплавамі шчолачных металаў абменьваецца з імі адна- і двухвалентнымі іонамі:



$$[\text{Pt}] + (2-x)\underbrace{\{\text{K}^+\} = x\{\text{Pt}^+\} + (1-x)\{\text{Pt}^{2+}\} + (2-x)\{\text{K}\}}_{\text{расплаў}}.$$

Паколькі пры гэтым выдзяляецца элементарны шчолачны метал, плацінавы электрод выкарыстоўваюць толькі пры тэмпературах ніжэй за 873 К, г. зн. у параўнальна легкаплаўкіх салявых эўтэктыках.

Хлорны электрод параўнання, раўнаважны патэнцыял якога ў хларыдным расплаве вызначаецца паўрэакцыяй (13.26), прынята лічыць стандартным. Асноўнай умовай стандартнасці з'яўляецца $p_{Cl_2} = 1{,}013 \cdot 10^5$ Па, пры гэтым патэнцыял хлорнага электрода прымаюць роўным нулю. У табл. 13.6 прыведзены значэнні папраўак да патэнцыялу электрода пры цісках хлору, не роўных $1{,}013 \cdot 10^5$ Па.

Устройства стандартнага хлорнага электрода схематычна паказана на рыс. 13.3.3. У якасці электраліту гэтага электрода выкарыстоўваюць эўтэктычны састаў NaCl — KCl ($T_{пл}$ 625 К) ці эквімалярную сумесь 0,5NaCl+0,5KCl ($T_{пл}$ 933 К).

Табл. 13.6. **Папраўкі да патэнцыялу Δφ хлорнага электрода, мВ**

Тэмпература, К	Значэнні паправак пры розных ціcках хлору, Па			
	$9{,}06\cdot10^4$	$9{,}87\cdot10^4$	$1{,}01\cdot10^5$	$1{,}03\cdot10^5$
673	3,225	0,773	0,000	—0,753
873	4,183	1,003	0,000	—0,977
1073	5,141	1,233	0,000	—1,201
1273	6,099	1,462	0,000	—1,424

Метад ЭРС высокатэмпературных гальванічных элементаў з салявымі электралітамі атрымаў шырокае распаўсюджанне ў хіміі для вывучэння тэрмадынамікі некаторых высокатэмпературных рэакцый, вызначэння каэфіцыентаў актыўнасці іонаў у расплавах субзлучэнняў розных элементаў, высокатэмпературных электродных і акісляльна-аднаўленчых патэнцыялаў і г. д.

У адрозненне ад хімічнай тэрмадынамікі, якая з энергетычных пазіцый дае колькаснае апісанне раўнаважных станаў, г. зн. станаў, якія не змяняюцца ў часе і, такім чынам,

Рыс. 13.3.3. Хлорны электрод:
1 — кварцавы чахол; *2* — графітавая трубка; *3* — наканечнік з вугля спектральнай чыстаты; *4* — расплаўлены хларыд; *5* — азбеставая дыяфрагма.

не залежаць ад яго, хімічная кінетыка характарызуе працэсы ў часе, з пазіцыі скарасцей хімічных рэакцый.

У папярэдніх параграфах главы 12 акісляльна-аднаўленчыя рэакцыі разглядаліся як раўнаважныя і характарызаваліся раўнаважнымі рознасцямі патэнцыялаў $\Delta\varphi^0$, якія звязаны з канстантай хімічнай раўнавагі

$$RT \ln K = nF\Delta\varphi^0.$$

Усё гэта — электрахімічная тэрмадынаміка.

У матэрыяле, які прыводзіцца ніжэй пад назвай «Палярографія», размова пойдзе аб электрахімічных працэсах, што ідуць у часе, і ўсе разліковыя формулы палярографічнага метаду ўтрымліваюць функцыю часу.

Гэта — электрахімічная кінетыка.

Наступная, 14-я, глава дадзенага вучэбнага дапамож-

ніка прысвечана кінетыцы і каталізу хімічных рэакцый, таму апошні раздзел 13-й главы — палярагpафія — з'яўляецца пераходным ад хімічнай статыкі (тэрмадынамікі раўнаважных сістэм) да хімічнай дынамікі (кінетыкі і каталізу).

13.4. ПАЛЯРАГРАФІЯ

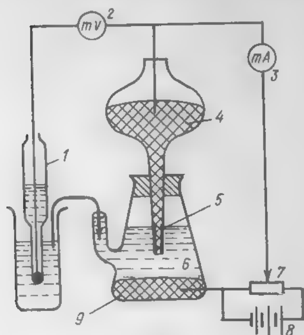
Кінетычныя заканамернасці, уласцівыя электрахімічным рэакцыям, ляжаць у аснове аднаго з дасканалых і універсальных метадаў даследавання электрахімічных працэсаў, якія працякаюць на мяжы падзелу фаз электрод — электраліт, названага *вольтамперметрыяй.* Гэты метад заснаваны на ўстанаўленні залежнасці сілы току ад напружання, якое прыкладваецца да даследуемай сістэмы. Першай па часе ўзнікнення формай вольтамперметрыі з'яўляецца *палярагpафія* (назва метаду адлюстроўвае сувязь з палярызацыйнымі з'явамі, назіраемымі пры электролізе). Палярагpафія як метад была распрацавана чэшскім электрахімікам Я. Гейроўскім (1922), а хутка ім жа быў скантруяваны прыбор для аўтаматычнага правядзення палярагpафічнага аналізу — *палярограф.*

Палярызацыйныя крывыя здымаюць, як правіла, з кропельным ртутным электродам, што дазваляе пазбавіцца ад забруджвання паверхні электрода (паверхня ртутнага капаючага электрода бесперапынна аднаўляецца). Другі электрод, якім звычайна таксама служыць ртуць, знаходзіцца на дне ячэйкі і мае паверхню, у шмат разоў большую за плошчу ртутнай кроплі.

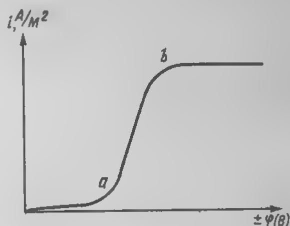
Разгледзім прынцыповую схему найпрасцейшага палярографа (рыс. 13.4.1). Кропельны ртутны электрод уяўляе сабой шкляны капіляр *5*, праз які пад ціскам ртутнага слупа выцякае ртуць праз роўныя прамежкі часу (0,2—6 с). Ртутныя кроплі, што ўтвараюцца на канцы капіляра, адрываюцца ад капіляра і падаюць на дно сасуда да электрода *9.* Кожная кропля да моманту яе адрыву служыць электродам. Пры дапамозе крыніцы пастаяннага току *8* і патэнцыяметра (рэастата) *7* да электродаў *4* і *9* прыкладаюць пэўнае напружанне і адчувальным мікраамперметрам *3* вымяраюць сілу току, які працякае праз сістэму. Патэнцыял *кропельнага электрода* вымяраецца адносна любога стандартнага электрода параўнання *1*, ён можа быць хлорсярэбраным, каламельным, ртутна-сульфатным, вадародным і г. д. Паколькі электрод *9* мае значна большую паверхню, чым кропельны электрод, яго па-

тэнцыял пры невялікіх шчыльнасцях току практычна не змяняецца, і, такім чынам, змяненне прыкладзенай звонку рознасці патэнцыялаў за вылікам падзення напружання ў растворы роўна змяненню патэнцыялу кропельнага электрода.

На рыс. 13.4.2 прадстаўлена тыповая палярызацыйная крывая ў каардынатах $i=f(E)$ ці $i=f(\pm\varphi)$ (для катоднага або аноднага працэсу на ртутным кропельным элект-



Рыс. 13.4.1. Схема найпрасцейшага палярографа.



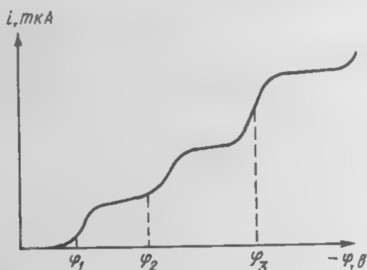
Рыс. 13.4.2. Характар палярызацыйнай крывой.

родзе). Пры паступовым павелічэнні знешняй рознасці патэнцыялаў спачатку ўвесь ток ідзе на зарадку электрода (падвойнага электрычнага слоя), таму сіла току ў ланцугу застаецца вельмі малой, што ўказвае на адсутнасць электрахімічнага працэсу. Пасля дасягнення пэўнай рознасці патэнцыялаў (пункт *a*) сіла палярызуючага току рэзка ўзрастае, што ўказвае на пачатак электрахімічнага працэсу (акісленне ці аднаўленне). Па меры таго, як патэнцыял электрода і сіла току павялічваюцца, канцэнтрацыя іонаў, што акісляюцца ці аднаўляюцца, паблізу паверхні электрода змяншаецца, і адбываецца канцэнтрацыйная палярызацыя. Пры павелічэнні палярызацыі наступае момант, калі канцэнтрацыя часціц каля паверхні электрода практычна роўная нулю (колькі б часціц ні прыйшло, усе імгненна рэагуюць, і скорасць рэакцыі вызначаецца скорасцю дыфузіі часціц з аб'ёму раствору да электрода). Пры гэтым ток дасягае свайго гранічнага значэння (пункт *b*). Такім чынам, палярызацыйная крывая мае выгляд своеасаблівай хвалі, яе называюць палярографічнай крывой або *палярограмай*. Пачатак хвалі адпавядае пачатку акіслення ці аднаўлення, а яе вышыня, вызначаемая велі-

чынёй гранічнага току дыфузіі, характарызуе дыфузію рэчыва да электрода.

Паколькі скорасць дыфузіі прапарцыянальна канцэнтрацыі, вышыня хвалі непасрэдна звязана з канцэнтрацыяй рэагуючых рэчываў. Гэта дазваляе выкарыстаць палярографічны метад для колькаснага аналізу складаных электралітаў. Патэнцыял, пры якім велічыня току дасягае паловы гранічнага току дыфузіі, называюць *патэнцыялам паўхвалі.* Ён залежыць толькі ад прыроды асобнага рэагуючага рэчыва і дае магчымасць меркаваць аб якасным складзе аналізуемага раствору.

Калі ў растворы адначасова прысутнічаюць некалькі іонаў, што могуць аднаўляцца, то палярызацыйная крывая мае выгляд накшталт прыведзенага на рыс. 13.4.3. Павелічэнне сілы току адбываецца хвалямі, прычым аднаўленне кожнага катыёна характарызуецца пэўнай хваляй.



Рыс. 13.4.3. Палярaграма раствору, які ўтрымлівае некалькі іонаў.

Наяўнасць на дадзенай дыяграме трох хваль сведчыць аб тым, што ў растворы прысутнічаюць тры розныя катыёны. Прыроду катыёна ўстанаўліваюць па патэнцыялах паўхвалі, а іх канцэнтрацыю — па вышынях адпаведных хваль.

Разгледзім якаснае і колькаснае вызначэнне іонаў медзі, цынку, нікелю і кадмію пры сумеснай прысутнасці іх у растворы. Для якаснага вызначэння саставу здымаюць палярaграмы раствораў, што ўтрымліваюць гэтыя іоны, адносна любога электрода параўнання (часцей за ўсё каламельнага), вызначаюць патэнцыялы паўхваль і знаходзяць адпаведныя ім іоны, напрыклад:

катыён	Cu^{2+}	Cd^{2+}	Ni^{2+}	Zn^{2+}
$\varphi_{1/2}$, В	−0,24	−0,81	−1,09	−1,36.

Колькаснае вызначэнне саставу можа быць праведзена *метадам стандарта.* Здымаюць паляраграму стандартнага раствору з вядомай канцэнтрацыяй вызначаемага іона, і вышыню піка прымаюць за 100 %. Разлік праводзяць па формуле

$$C_x = h_x C_{ст} / h_{ст},$$

дзе C_x, h_x — адпаведна вышыня піка і канцэнтрацыя іона для вызначаемага раствору; $h_{ст}$, $C_{ст}$ — тыя ж велічыні для стандартнага раствору.

Па *метадзе калібровачных крывых* рыхтуюць некалькі стандартных раствораў з рознымі канцэнтрацыямі вызначаемых іонаў, потым будуюць калібровачны графік залежнасці вышыні піка ад канцэнтрацыі дадзенага іона ў растворы, па якому вызначаюць утрыманне таго ці іншага іона ў растворы невядомай канцэнтрацыі. Пры гэтым саставы даследуемага і стандартных раствораў, а таксама ўмовы здымання (скорасць капання ртуці, тэмпература, ціск і г. д.) павінны быць блізкімі.

Метад дабавак заключаецца ў тым, што спачатку здымаюць паляраграму аналізуемага раствору, а потым у той жа электралізёр дадаюць па кроплях стандартны раствор вызначаемага іона з дакладна вядомай канцэнтрацыяй так, каб здымаемая паляраграфічная хваля ўзрасла прыблізна ўдвая, і робяць разлік па формулах:

$$\frac{C_x}{C_{ст}} = \frac{h_x}{h_{ст}}, \quad h_{ст} = h_{аг} - h_x,$$

дзе $C_{ст}$ — канцэнтрацыя дабаўляемага ў электралізёр іона з улікам разбаўлення; $h_{аг}$ — сумарная вышыня хвалі вызначаемага рэчыва ў аналізуемым і дабаўленым растворах.

Разгледзім методыку вызначэння колькасці катыёнаў у сумесі па метадзе стандарта. Спачатку здымаюць паляраграму аналізуемага раствору ў аміячным буферным растворы. Потым рыхтуюць стандартны раствор іонаў, што прысутнічаюць у дадзеным растворы. У мерныя колбы ёмістасцю 10^{-4} м^3 змяшчаюць па $1 \cdot 10^{-6}$ м^3 зыходных раствораў гэтых іонаў, якія ў $1 \cdot 10^{-6}$ м^3 утрымліваюць $1-5 \cdot 10^{-6}$ кг іона (Cu^{2+}, Cd^{2+}, Ni^{2+} ці Zn^{2+}); дадаюць па 20 кропель 0,5%-га раствору жэлаціну* і даліваюць да

* Дабаўка жэлаціну неабходна для падаўлення паляраграфічных максімумаў току, якія звязаны з тангенцыяльнымі рухамі паверхні ртутнай кроплі.

меткі тым жа аміячным буферным растворам, што выкарыстоўвалі для атрымання палярараграмы аналізуемай сумесі. Пасля гэтага мераюць вышыні хваль вызначаемых катыёнаў на палярараграме, атрыманай пры іх якасным вызначэнні, а таксама вышыні адпаведных хваль катыёнаў на палярараграме стандартных раствораў і робяць разлік.

Колькасць (у кг) кожнага з вызначаемых катыёнаў знаходзяць па формуле

$$g = \frac{C_{\text{ст}} h_x V_k}{h_{\text{ст}}},$$

дзе $C_{\text{ст}}$ — канцэнтрацыя вызначаемага іона ў стандартным растворы, кг/м^3; h_x — вышыня хвалі вызначаемага катыёна ў аналізуемай сумесі, м; $h_{\text{ст}}$ — вышыня хвалі вызначаемага катыёна ў стандартным растворы, м; V_k — агульны аб'ём даследуемага раствору, м^3.

У 1935 г. Я. Гейроўскім і Д. Ільковічам было выведзена асноўнае ўраўненне *палярарафічнай хвалі*

$$\varphi = \varphi_{1/2} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{i}{i_{\text{д}} - i}, \qquad (13.23)$$

дзе φ — патэнцыял электрода; $\varphi_{1/2}$ — патэнцыял паўхвалі; i — ток палярызацыі; $i_{\text{д}}$ — гранічны ток дыфузіі.

Гэта ўраўненне можна прымяніць не толькі да выпадку разраду іонаў металу, які раствараецца ў ртуці, але і да многіх іншых электродных працэсаў, у прыватнасці акісляльна-аднаўленчых (акісленая і аднаўленая формы прысутнічаюць у растворы).

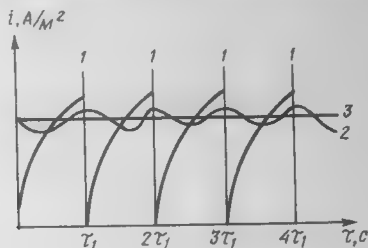
Прааналізуем ураўненне (13.23). Пры $i = i_{\text{д}}$ патэнцыял электрода імкнецца да бясконца вялікай адмоўнай велічыні, і на крывой залежнасці $i = f(\varphi)$ павінна з'явіцца пляцоўка, якая адпавядае рэзкаму змяненню патэнцыялу пры нязначным змяненні току. У сапраўднасці адбываецца зніжэнне патэнцыялу да такога значэння, калі становіцца магчымым далейшы электродны працэс, які працякае пры больш высокіх патэнцыялах і праяўляецца ў выглядзе другой палярарафічнай хвалі.

Пры выкарыстанні ртутнага кропельнага электрода дыфузійны ток перыядычна змяняецца ў сувязі з ростам кроплі, таму сапраўднае значэнне току некалькі адрозніваецца ад вымеранага (рыс. 13.4.4). Значэнні імгненнага

току $i'_{\text{д}}$ і сярэдняга току дыфузіі $i_{\text{д}}$ можна разлічыць па прыбліжаных ураўненнях Ільковіча:

$$i'_{\text{д}} = 706nCD^{1/2}m^{2/3}\tau^{1/6},$$
$$i_{\text{д}} = 606nCD^{1/2}m^{2/3}\tau^{1/6}. \quad (13.24)$$

Ураўненні (13.24) вызначаюць велічыні токаў у мікраамперах, калі F — пастаянная Фарадэя ў кулонах увайшла ў лікавыя множнікі; C — канцэнтрацыя аднаўляема-



Рыс. 13.4.4. Залежнасць дыфузійнага току ад часу для ртутнага кропельнага электрода:

1 — імгненнае значэнне току (i'_D); 2 — ток, вымяраемы гальванометрам; 3 — сярэдні ток дыфузіі (i_D).

га злучэння, кмоль/м^3; D — каэфіцыент дыфузіі, 10^{-4} м^2/с; m — маса ртуці, што выцякае з капіляра за адзінку часу, 10^{-6} кг/с; τ — перыяд капання, або час утварэння адной кроплі, с; n — лік электронаў, што ўдзельнічаюць у электроднай рэакцыі.

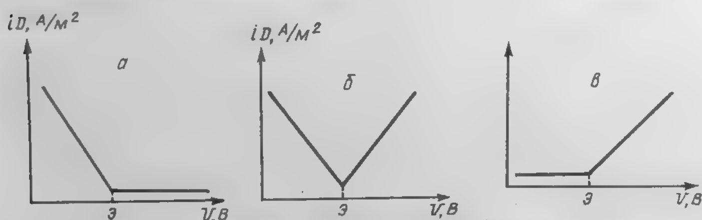
Калі б дакладна быў вядомы каэфіцыент дыфузіі D, то канцэнтрацыю вызначаемага рэчыва можна было б разлічыць, ведаючы час капання і масу ртутнай кроплі. Але даныя па D не заўжды надзейныя, таму пры пастаяннай канцэнтрацыі фонавага электраліту здымаюць залежнасць току дыфузіі ад канцэнтрацыі вызначаемых іонаў і будуюць калібровачны графік. Потым, вызначаючы $i_{\text{д}}$ у даследуемым растворы, знаходзяць канцэнтрацыю.

Палярографічны метад асабліва зручны для аналізу руд, мінералаў, выяўлення металаў у сплавах. Памылка ў вызначэнні рэчываў пры іх канцэнтрацыі ў пробе 10^{-2} — 10^{-5} кмоль/м^3 не перавышае 2—5%. У некаторых выпадках з падобнай дакладнасцю можна ўстанавіць утрыманне рэчыва з канцэнтрацыяй, якая не перавышае 10^{-7} кмоль/м^3 (напрыклад, солі плаціны, арганічныя злучэнні,

што ўтрымліваюць функцыянальныя групы $—SH$, $—NH_2$, і інш.). Па паляраграмах мяркуюць аб тым, у якім выглядзе прысутнічаюць аднаўляемыя іоны ў растворах, вызначаюць састаў і трываласць комплексных іонаў, лік электронаў, што прымаюць удзел у акце хімічнага аднаўлення, даследуюць кінетыку электрахімічных пераўтварэнняў, у прыватнасці ўстанаўліваюць стадыйнасць працэсу і г. д.

13.5. АМПЕРАМЕТРЫЧНАЕ ЦІТРАВАННЕ

Існаванне простай залежнасці паміж канцэнтрацыяй рэчыва і яго палярографічным токам было выкарыстана пры распрацоўцы адчувальнага і зручнага метаду аналізу, названага *амперметрычным цітраваннем*. Ролю індыкатара ў ім выконвае велічыня гранічнага току дыфузіі. Змяненне канцэнтрацыі рэчыва ў працэсе цітравання прыводзіць да рэзкага змянення велічыні гранічнага току дыфузіі. Звычайна будуюць графік залежнасці гранічнага току дыфузіі ад аб'ёму дабаўленага раствору пры пастаянным патэнцыяле электрода. Пры вызначэнні могуць назірацца тры выпадкі: а) вызначаемае рэчыва палярографічна актыўнае, а рэагент, які выкарыстоўваюць пры цітраванні, не дае палярографічнай хвалі; б) рэагент і вызначаемае злучэнне здольны даваць палярографічную хвалю; в) вызначаемае рэчыва палярографічна неактыўнае, рэагент — актыўны (рыс. 13.5.1). Для практыкі най-



Рыс. 13.5.1. Крывая амперметрычнага цітравання:
а — рэагент пры цітраванні не дае палярографічнай хвалі; *б* — рэагент і вызначаемае злучэнне палярографічна актыўныя; *в* — рэагент актыўны, вызначаемае рэчыва неактыўнае.

большую цікавасць уяўляе апошні выпадак, які дазваляе з дапамогай амперметрычнага цітравання вызначыць канцэнтрацыю палярографічна неактыўнага рэчыва.

13.6. ДЫФЕРЭНЦЫЯЛЬНАЯ АБО ВЫТВОРНАЯ ПАЛЯРАГРАФІЯ

Да апошняга моманту мы разглядалі так званую класічную пастаяннатокавую паляраграфію. Аднак у некаторых выпадках (асабліва калі патэнцыялы паўхваль вызначаемых іонаў блізкія) класічная палярографія не дае магчымасці дакладна вызначыць вышыню паўхвалі. Для павышэння адчувальнасці метаду і была распрацавана *дыферэнцыяльная палярографія.*

У дыферэнцыяльнай палярографіі аналіз праводзіцца па палярографічных крывых у каардынатах $\frac{di}{d\varphi} = f(\varphi)$ пры захаванні электрычнага рэжыму прамой палярографіі. Асноўным ураўненнем дыферэнцыяльнай палярографіі, як і класічнай, з'яўляецца ўраўненне (13.23). Рашаем яго адносна i, потым бяром вытворную $\frac{di}{d\varphi}$ пры $\varphi = \varphi_{1/2}$ і атрымліваем

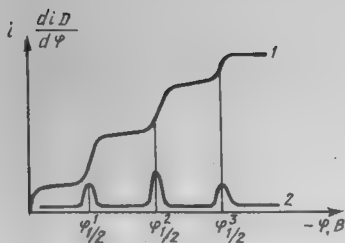
$$\left(\frac{di}{d\varphi}\right)_{\varphi=\varphi_{1/2}} = -\frac{i_д nF}{4RT}.$$

Значэнне вытворнай $\left(\frac{di}{d\varphi}\right)_{\varphi=\varphi_{1/2}}$ прапарцыянальна $i_д$ і, такім чынам, канцэнтрацыі рэчыва. Па дыферэнцыяльнай палярограме можна больш дакладна вызначыць вышыню піка, г. зн. патэнцыял паўхвалі, у параўнанні са звычайнай палярографічнай прамой (рыс. 13.6.1). Для атрымання дыферэнцыяльных крывых выкарыстоўваюць або палярографы з двума сінхронна капаючымі электродамі, або адзін электрод і метад электрычнага дыферэнцыравання.

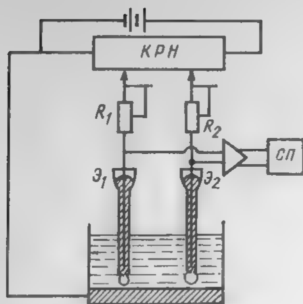
Найпрасцейшая прынцыповая схема з двума капаючымі электродамі прыведзена на рыс. 13.6.2. На адзін электрод падаюць патэнцыял φ, а на другі — $\varphi + \Delta\varphi$. Рознасць токаў паміж двума электродамі $Э_1$ і $Э_2$ узмацняецца і падаецца на самапісны прыбор.

У метадзе электрычнага дыферэнцыравання выкарыстоўваюць адзін кропельны электрод, дыферэнцыраванне праводзяць па электроннай схеме (напрыклад, рыс. 13.6.3). $U_{вых}$ дадзенага ўзмацняльніка змяняецца па законе

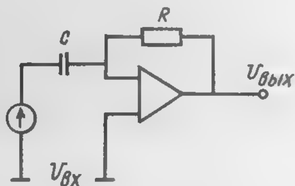
$$U_{вых} = -Rc\,\frac{dU_{увах}}{d\tau},$$



Рыс. 13.6.1. Тыповы выгляд дыферэнцыяльнай паляраграмы:
1 — прамая палярaграма $[i_D = f(-\varphi)]$, 2 — дыферэнцыяльная $\left[\frac{di_D}{d\varphi} = f(-\varphi)\right]$.



Рыс. 13.6.2. Схема дыферэнцыяльнага полярографа пастаяннага току:
КРН — крыніца рэгулюемага напружання; R_1, R_2 — рэгулятары току ў ланцугу; $Э_1$, $Э_2$ — сінхронна капаючыя электроды; У — узмацняльнік пастаяннага току; СП — самапішучы прыбор.



Рыс. 13.6.3. Прынцыповая схема дыферэнцыяльнага ўзмацняльніка.

дзе $U_{вых}$ — напружанне на выхадзе ўзмацняльніка; $U_{увах}$ — напружанне на ўваходзе ўзмацняльніка; R — супраціўленне зваротнай сувязі; c — ёмістасць уваходнага кандэнсатара; τ — час.

Усе сучасныя палярографы (напрыклад, ПУ-1) маюць падобныя схемы дыферэнцыравання для рэалізацыі дыферэнцыяльнай палярографіі.

Глава 14. КІНЕТЫКА І КАТАЛІЗ ХІМІЧНЫХ РЭАКЦЫЙ

Канстанта скорасці рэакцый. Малекулярнасць і парадак рэакцый. Ланцуговыя рэакцыі. Рэакцыі ў закрытых сістэмах. Адна- і двухбаковыя рэакцыі. Паралельныя і паслядоўныя рэакцыі. Каталіз у адна- і шматстадыйных працэсах. Гамагенна- і гетэрагенна-каталітычныя рэакцыі.

14.1. КАНСТАНТА СКОРАСЦІ РЭАКЦЫЙ

Як было паказана раней, раўнаважны стан хімічных рэакцый застаецца нязменным у часе, як бы доўга ні ішло назіранне за сістэмай. Насупраць, падыход хімічнай рэакцыі да стану раўнавагі ажыццяўляецца з цягам часу. Заканамернасці цячэння хімічных рэакцый з цягам часу складаюць прадмет хімічнай кінетыкі. Адна з задач хімічнай кінетыкі заключаецца ў колькасным апісанні скорасці хімічнай рэакцыі, яе сувязі з прыродай рэагуючых рэчываў, тэмпературай, уплывам каталізатараў (паскаральнікаў) і інгібітараў (запавольнікаў).

Скорасць хімічных рэакцый v вызначаюць змяншэннем канцэнтрацый рэагуючых рэчываў ΔC за прамежак часу $\Delta\tau$, г. зн.

$$v = -\frac{\Delta C}{\Delta\tau},$$

Вышэй, пры апісанні хімічнай раўнавагі на прыкладзе ўзаемадзеяння

$$(CO) + (H_2O) = (CO_2) + (H_2),$$

у якасці характарыстыкі ажыццявімасці прамой рэакцыі $(CO + H_2O) \rightarrow$ былі выведзены суадносіны, якія характарызуюць лік актыўных сутыкненняў,

$$W^*_{1,2} = \beta_{CO}\beta_{H_2O} \exp\left(-\frac{E^*_{CO} + E^*_{H_2O}}{RT}\right) C_{CO}C_{H_2O}, \tag{14.1}$$

а ў якасці характарыстыкі зваротнай рэакцыі $\leftarrow (CO_2) + (H_2)$ — суадносіны

$$W^*_{3,4} = \beta_{CO_2}\beta_{H_2} \exp\left(-\frac{E^*_{CO_2} + E^*_{H_2}}{RT}\right) C_{CO_2}C_{H_2}. \tag{14.2}$$

Велічыні β, што стаяць перад экспаненцыяльнымі членамі,

атрымалі назву *перадэкспаненцыяльных каэфіцыентаў.* Сэнс іх будзе раскрыты ніжэй. Велічыні E^* ўяўляюць сабой значэнні энергіі актывацыі рэагуючых рэчываў (энергія актывацыі прамой рэакцыі роўна $E^*_{H_2O}+E^*_{CO}$, зваротнай $E^*_{CO_2}+E^*_{H_2}$).

Энергія актывацыі — гэта энергія малекул пры сутыкненні, узровень якой дастатковы для ажыццяўлення хімічнай рэакцыі, іншымі словамі, гэта энергія ўзбуджэння сутыкаючых малекул, неабходная для ператварэння іх у прамежкавы, няўстойлівы, *актываваны комплекс*, які пры экзатэрмічным раскладанні ператвараецца ў канчатковыя прадукты рэакцыі.

Лік актыўных сутыкненняў малекул рэагуючых рэчываў у адзінку часу па сваёй сутнасці ёсць скорасць хімічнай рэакцыі, таму сімвал W^* — лік сутыкненняў можна замяніць на v — скорасць хімічнай рэакцыі.

Калі канцэнтрацыі рэагуючых рэчываў C_{H_2O}, C_{CO} і C_{CO_2}, C_{H_2} у момант часу τ прыняць роўнымі 1 кмоль/м^3, то выразы (14.1) і (14.2) прымуць выгляд:

$$v_{пр}=\beta_{пр}\exp\left(-\frac{E^*_{пр}}{RT}\right);\quad v_{ад}=\beta_{ад}\exp\left(-\frac{E^*_{ад}}{RT}\right).$$

Гэтыя выразы атрымалі назву *ўдзельных скорасцей* ці *канстант скорасці хімічнай рэакцыі:*

$$k=A\exp\left(-\frac{E^*}{RT}\right). \qquad (14.3)$$

Як відаць з суадносін (14.3), канстанта скорасці хімічнай рэакцыі залежыць ад тэмпературы працэсу і прыроды рэагуючых рэчываў (E^*). У паняцце прыроды рэагуючых рэчываў уваходзяць састаў хімічных злучэнняў (формулы), іх адносныя колькасці (стэхіяметрычныя каэфіцыенты ва ўраўненні рэакцыі), таксама каталізатары і інгібітары, г. зн. рэчывы, якія колькасна ў рэакцыі не расходуюцца, але ўплываюць на яе механізм і тым самым на значэнне энергіі актывацыі E^*. Ад велічыні E^* залежаць значэнне канстанты скорасці рэакцыі k і, такім чынам, скорасць рэакцыі. Дапусцім, што некаторая рэакцыя ідзе пры тэмпературы 1000 К і $E_1^*=76$ кДж, г. зн.

$$k_1=A\exp\left(-\frac{76\,000}{8{,}31\cdot 1000}\right).$$

Дапусцім, што за кошт увядзення ў працэс каталізатара энергія актывацыі зменшылася ўдвая, г. зн. $E_2^*=38$ кДж, тады

$$k_2 = A \exp\left(-\frac{38\,000}{8{,}31 \cdot 1000}\right).$$

Суадносіны k_1/k_2 роўны 10^{-2}, гэта абазначае, што скорасць рэакцыі ў прысутнасці каталізатара будзе ў 100 разоў большая, чым без яго.

Перадэкспаненцыяльны множнік A ў выразе канстанты скорасці рэакцыі (14.3), згодна з тэарэтычным разлікам, для найпрасцейшых монамалекулярных рэакцый роўны

$$A = \frac{RT}{N_A h} \exp\left(\frac{\Delta S^*}{R}\right),$$

дзе N_A — пастаянная Авагадра; R — газавая пастаянная; h — пастаянная Планка; ΔS^* — змяненне энтрапіі рэагуючых рэчываў пры іх пераходзе ў прамежную, узбуджаную форму, якая ўтвараецца ў прамым працэсе і вельмі хутка разбураецца, ператвараючыся ў прадукты рэакцыі.

Такім чынам, перадэкспаненцыяльны множнік A мае размернасць парадку 10^{12} — 10^{14}. Для некаторых практычных разлікаў можна выкарыстаць прыблізныя суадносіны

$$k \approx 10^{13} \exp\left(-\frac{E^*}{RT}\right).$$

Варта адзначыць, што разлік скорасцей хімічных рэакцый залежыць ад ступені аддаленасці сістэмы рэагуючых рэчываў ад раўнаважнага стану. Выніковая скорасць рэакцыі $v_{вын}$ уяўляе сабой рознасць скорасцей прамой v_1 і адваротнай v_2 рэакцый:

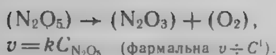
$$v_{вын} = v_1 - v_2.$$

Калі сістэма рэагуючых рэчываў далёкая ад стану раўнавагі, то $v_1 \gg v_2$ і $v_{вын} \approx v_1$, што і складае аснову прыведзеных вышэй разлікаў, якія адпавядаюць умове неабарачальнасці рэакцыі.

14.2. МАЛЕКУЛЯРНАСЦЬ І ПАРАДАК РЭАКЦЫІ

Хімічныя рэакцыі можна класіфікаваць па ліку малекул, што ўдзельнічаюць у кожным элементарным хімічным акце.

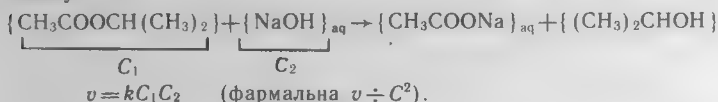
Монамалекулярнымі называюць рэакцыі, у якіх элементарны хімічны акт уяўляе сабой хімічнае ператварэнне адной малекулы за кошт лішку ўнутрымалекулярнай энергіі. Прыкладам можа служыць тэрмічная дысацыяцыя аксіду азоту:



$$(N_2O_5) \rightarrow (N_2O_3) + (O_2),$$
$$v = kC_{N_2O_5} \quad (\text{фармальна } v \div C^1).$$

Такі спосаб апісання характарызуе рэакцыі *першага парадку*, таму што паказчык ступені канцэнтрацыі рэагуючага рэчыва ў выразе для скорасці рэакцыі роўны адзінцы.

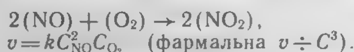
Бімалекулярнымі называюць рэакцыі, у якіх элементарны акт ажыццяўляецца пры абавязковым сутыкненні дзвюх малекул, напрыклад рэакцыя амылення эфіру шчолаччу:



$$\{CH_3COOCH(CH_3)_2\} + \{NaOH\}_{aq} \rightarrow \{CH_3COONa\}_{aq} + \{(CH_3)_2CHOH\}$$
$$\underbrace{\{CH_3COOCH(CH_3)_2\}}_{C_1} \qquad \underbrace{\{NaOH\}_{aq}}_{C_2}$$
$$v = kC_1C_2 \quad (\text{фармальна } v \div C^2).$$

Такі спосаб апісання характарызуе рэакцыі *другога парадку*, бо сума паказчыкаў ступеней канцэнтрацыі ў выразе для скорасці працэсу роўна двум.

Трымалекулярнымі называюць рэакцыі, у якіх элементарны акт ажыццяўляецца пры адначасовым сутыкненні трох малекул. Прыкладам можа служыць узаемадзеянне



$$2(NO) + (O_2) \rightarrow 2(NO_2),$$
$$v = kC^2_{NO}C_{O_2} \quad (\text{фармальна } v \div C^3).$$

Такі спосаб апісання характарызуе рэакцыі *трэцяга парадку*. Аднак верагоднасць трайных сутыкненняў, г. зн. адначасовае сутыкненне трох часціц, надзвычайна малая, таму ў большасці выпадкаў маюць месца рэакцыі першага і другога парадкаў. Складаныя ж працэсы звычайна ажыццяўляюцца як сукупнасці паслядоўных і паралельных мона- і бімалекулярных рэакцый.

Адной з найбольш распаўсюджаных тэорый, якія тлумачаць механізм хімічных рэакцый, з'яўляецца *тэорыя актываванага комплексу*, або *пераходнага стану*. *Актываваным комплексам называюць некаторую ўзбуджаную канфігурацыю звязаных паміж сабой атамаў, якая ўзнікае ў працэсе дадзенай рэакцыі і адпавядае некатораму максімальнаму значэнню патэнцыяльнай энергіі сістэмы рэагуючых рэчываў.*

Дапусцім, што зыходным рэчывам AX і B адпавядае некаторы ўзровень патэнцыяльнай энергіі. Перабудова ўзаемнага размяшчэння часціц AX і B у прамым працэсе спачатку прыводзіць да павышэння ўзроўню іх патэнцыяльнай энергіі аж да некаторай мяжы E^* :

$$E_{акт} - E_{зых} = E^*_{AX+B},$$

дзе E^*_{AX+B} — энергія актывацыі. Яна адпавядае таму ўза-

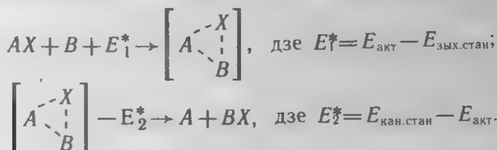
емнаму размяшчэнню часціц A, X і B, якое атрымала назву актываванага комплексу $A - X - B$. Далейшыя змяненні ў размяшчэнні часціц актываванага комплексу зніжаюць патэнцыяльную энергію сістэмы да стабільнага ўзроўню $E_{кан}$:

$$E^*_{A+BX} = E_{кан} - E_{акт}.$$

Іншымі словамі, рэакцыю

$$AX + B + \Delta H^0 = A + BX \qquad (14.4)$$

можна ўмоўна падзяліць на дзве састаўныя часткі:



$AX + B + E^*_1 \to [A \cdots X \cdots B]$, дзе $E^*_1 = E_{акт} - E_{зых.стан}$;

$[A \cdots X \cdots B] - E^*_2 \to A + BX$, дзе $E^*_2 = E_{кан.стан} - E_{акт}$.

Падсумоўваючы іх, атрымаем

$$AX + B\,[E^*_1 - E^*_2] \to A + BX. \qquad (14.5)$$

Параўнанне ўраўненняў (14.4) і (14.5) прыводзіць да высновы, што

$$E^*_1 - E^*_2 = \Delta H^0,$$

г. зн. алгебраічная сума энергій актывацыі ўдзельнікаў прамой і адваротнай рэакцый лікава роўна цеплавому эфекту ΔH^0 працэсу (14.4). У якасці прыкладу можна прывесці рэакцыю радыкалаў OH:

$OH + OH \to$ [O—O / H—H] $\qquad E^*_1 = 121$ кДж;

[O—O / H—H] $\to H_2 + O_2$, $\qquad E^*_2 = -188$ кДж;

$2OH = H_2 + O_2$, $\qquad E^*_1 + E^*_2 = 121 - 188 = -67$ кДж $= \Delta H^0$.

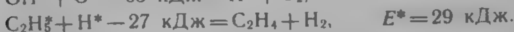
Розныя рэакцыі істотна адрозніваюцца па энергіі актывацыі. Так, свабодныя атамы і радыкалы (будзем адзначаць іх зорачкай), якія валодаюць высокай хімічнай актыўнасцю, маюць мінімальную энергію актывацыі, напрыклад:

$H^* + H^* - 435$ кДж $= H_2$, $\qquad E^* = 4$ кДж;

$C_2H_5^* + C_2H_5^* - 343$ кДж $= C_4H_{10}$, $\qquad E^* = 4$ кДж;

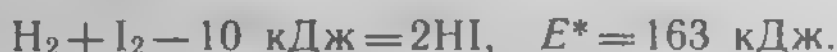
$NOCl^* + Cl^* - 86$ кДж $= NO + Cl_2$, $\qquad E^* = 4$ кДж;

$OH^* + O^* - 63$ кДж $= H^* + O_2$, $\qquad E^* = 17$ кДж;



$C_2H_5^* + H^* - 27$ кДж $= C_2H_4 + H_2$, $\qquad E^* = 29$ кДж.

Пры ўзаемадзеянні ж малекул з валентна насычанымі сувязямі энергія актывацыі прымае вялікія значэнні:



$$H_2 + I_2 - 10 \text{ кДж} = 2HI, \quad E^* = 163 \text{ кДж}.$$

14.3. ЛАНЦУГОВЫЯ РЭАКЦЫІ

Асаблівае месца ў хімічнай кінетыцы займаюць *ланцуговыя рэакцыі*, якія працякаюць надзвычайна хутка і часта заканчваюцца выбухам. Спачатку за кошт энергіі звонку ўтвараецца невялікі лік вельмі актыўных часціц тыпу свабодных атамаў ці радыкалаў, а затым у працэсе іх узаемадзеяння з няўзбуджанымі малекуламі зноў атрымліваюцца свабодныя атамы ці радыкалы і г. д. *Ланцуговыя рэакцыі — гэта лавінападобныя працэсы, у якіх адны актыўныя часціцы параджаюць узрастаючы лік другіх актыўных часціц.*

Хімічныя ператварэнні з ланцуговым механізмам рэакцыі надзвычай распаўсюджаны ў хіміі газападобных рэчываў. Тыповым прыкладам такіх рэакцый можа служыць узаемадзеянне вадароду з хлорам на святле. Сумесь гэтых двух газаў у цемры можа вельмі доўга існаваць без рэагавання. Калі ж гэту сумесь імпульсна асвяціць яркім святлом (успышка магнію), то адбудзецца выбух і ўтворыцца хлорысты вадарод. Першая стадыя гэтага працэсу заключаецца ў фотахімічным раскладанні на атамы малекулы хлору пад дзеяннем энергіі выпраменьвання $E = h\nu$:

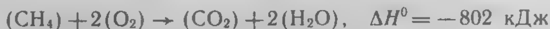
$$Cl_2 + h\nu \rightarrow 2Cl^*.$$

Гэта рэакцыя зараджэння ланцуга служыць пачаткам наступнага працэсу развіцця ланцуга, у кожным звяне якога зноў узнікаюць свабодныя атамы:

$$Cl^* + H_2 \rightarrow HCl + H^*, \quad E^* \approx 0,$$

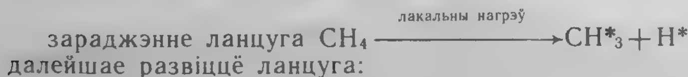
і г. д.

Да ланцуговых рэакцый адносяць выбух грымучага газу, гарэнне розных газападобных арганічных рэчываў у кіслародзе, фторы, хлоры. Гарэнне метану ў кіслародзе



$$(CH_4) + 2(O_2) \rightarrow (CO_2) + 2(H_2O), \quad \Delta H^0 = -802 \text{ кДж}$$

на першай стадыі апісваюць так:

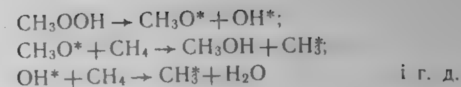


зараджэнне ланцуга $CH_4 \xrightarrow{\text{лакальны нагрэў}} CH_3^* + H^*$

далейшае развіццё ланцуга:

$$CH_3^* + O_2 \rightarrow CH_3OO^*;$$

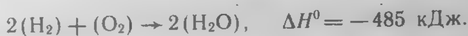
$$CH_3OO^* + CH_4 \rightarrow CH_3OOH + CH_3^*;$$



$$CH_3OOH \rightarrow CH_3O^* + OH^*;$$
$$CH_3O^* + CH_4 \rightarrow CH_3OH + CH_3^*;$$
$$OH^* + CH_4 \rightarrow CH_3^* + H_2O \qquad \text{і г. д.}$$

Асаблівасць ланцуговых працэсаў заключаецца ў залежнасці скорасці рэакцыі ад памераў і формы сасуда, у якім адбываецца працэс, паколькі для развіцця ланцуга неабходна некаторая мінімальная працягласць прасторы. Калі на шляху ланцуга, які развіваецца, аказваецца сценка прыбора, то ланцуг абрываецца і працэс спыняецца. Акрамя таго, скорасць развіцця ланцуговага працэсу залежыць ад ціску газу і наяўнасці ў ім часціц пабочнага рэчыва. Сукупнасць падобных асаблівасцей служыць асновай існавання верхняй і ніжняй граніц выбуховасці газавых сумесей. Наяўнасць такіх граніц доўгі час заставалася незразумелай і была растлумачана толькі пасля распрацоўкі *тэорыі ланцуговых рэакцый.* Вялікі ўклад у распрацоўку гэтай тэорыі ўнеслі рускія вучоныя і ў першую чаргу акад. М. М. Сямёнаў.

Паколькі ланцуговыя рэакцыі шматстадыйныя, для кожнай стадыі характэрны розная скорасць і, значыць, розная энергія актывацыі. У якасці прыкладу можна прывесці разгалінаваную ланцуговую рэакцыю выбуху грымучага газу:



$$2(H_2) + (O_2) \rightarrow 2(H_2O), \qquad \Delta H^0 = -485 \text{ кДж.}$$

Першая стадыя гэтага працэсу — зараджэнне ланцуга

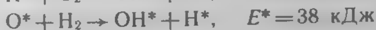
$$H_2 + O_2 \rightarrow 2OH^*, \qquad E_1^{\neq} = 188 \text{ кДж;}$$

другая — працяг ланцуга

$$OH^* + H_2 \rightarrow H_2O + H^*, \qquad E_2^{\neq} = 59 \text{ кДж;}$$

трэцяя — разгалінаванне ланцуга

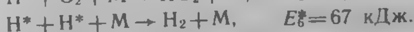
$$H^* + O_2 \rightarrow OH^* + O^*, \qquad E_3^{\neq} = 80 \text{ кДж,}$$



$$O^* + H_2 \rightarrow OH^* + H^*, \qquad E^* = 38 \text{ кДж}$$

і, нарэшце, абрыў ланцуга на малекулах інертнага газу і на сценцы М апарата

$$H^* + O_2 + M \rightarrow HO_2^* + M, \qquad E_5^{\neq} = 0;$$

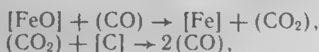


$$H^* + H^* + M \rightarrow H_2 + M, \qquad E_6^{\neq} = 67 \text{ кДж.}$$

14.4. РЭАКЦЫІ Ў ЗАКРЫТЫХ СІСТЭМАХ

Усе варыянты працэсаў, якія ідуць у газавых або вадкіх, г. зн. у гамагенных, асяроддзях, апісваюць метадамі кінетыкі гамагенных рэакцый. Працэсы ў гетэрагенных

сістэмах, якія складаюцца з дзвюх і больш фаз, значна складаней. Прыкладамі гетэрагенных рэакцый могуць служыць працэсы: аднаўлення аксідаў

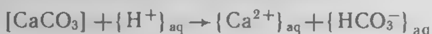


$$[FeO] + (CO) \rightarrow [Fe] + (CO_2),$$
$$(CO_2) + [C] \rightarrow 2(CO),$$

акісляльнага абпалу

$$3[FeS_2] + 8(O_2) \rightarrow [Fe_3O_4] + 6(SO_2),$$

растварэння ў растворах электралітаў



$$[CaCO_3] + \{H^+\}_{aq} \rightarrow \{Ca^{2+}\}_{aq} + \{HCO_3^-\}_{aq}$$

і многія іншыя.

Асаблівасць працякання гетэрагенных рэакцый заключаецца ў тым, што ў іх вялікае значэнне набываюць:

а) працэсы пераносу зыходных рэчываў у вадкай ці газападобнай фазе з аб'ёму да мяжы цвёрдай фазы і ў зваротным напрамку;

б) велічыня паверхні датыкання фаз, на якой адбываюцца хімічныя ператварэнні;

в) хімічная актыўнасць паверхні датыкання.

Скорасць хімічнай рэакцыі паміж растворам (вадкім ці газавым) і паверхняй цвёрдага цела без уліку працэсу пераносу ў агульным выглядзе вызначаюць суадносінамі

$$v = kSC_1C_i, \ ...,$$

дзе v — скорасць рэакцыі; k — канстанта скорасці; S — велічыня актыўнай паверхні цвёрдага цела; C_i — канцэнтрацыя рэагентаў у вадкай ці газавай фазе.

Калі скорасць падводу рэагента з аб'ёмаў раствору да паверхні цвёрдага цела большая за скорасць рэакцыі на гэтай паверхні, то лічаць, што рэакцыя працякае ў кінетычным рэжыме. Калі ж, насупраць, скорасць падводу рэагента меншая за скорасць рэакцыі на паверхні, то рэакцыя працякае ў дыфузійным рэжыме.

14.5. АДНА- І ДВУХБАКОВЫЯ РЭАКЦЫІ

Па кінетычнай абарачальнасці хімічныя рэакцыі дзеляць на *адна-* і *двухбаковыя. Аднабаковымі называюць рэакцыі тэрмадынамічна неабарачальныя* (гарэнне пораху) або *абарачальныя, але пры разглядаемых умовах далёкія ад стану хімічнай раўнавагі* (акісленне вадароду кіслародам прынцыпова абарачальнае, але раўнавага практычна цалкам зрушана ў напрамку ўтварэння вады аж да тэмператур парадку 1500—2000 К). *Двухбаковымі*

называюць рэакцыі, якія завяршаюцца дасягненнем хімічнай раўнавагі, г. зн. працякаюць ва ўмовах, калі скорасці прамой і адваротнай рэакцый становяцца параўнальнымі.

У агульным выпадку выніковую скорасць рэакцыі $v_{вын}$ вызначаюць рознасцю скорасцей прамой v' і адваротнай v'' рэакцый, г. зн.

$$v_{вын}=v'-v''.$$

Пры ўмове $v' \gg v''$ $v_{вын}=v'$, што характэрна для аднабаковых кінетычна неабарачальных рэакцый. Рэакцыі, для якіх выконваецца ўмова $v' \approx v''$, г. зн. мае месца сувымернасць прамой і адваротнай скорасцей, адносяць да двухбаковых або кінетычна абарачальных.

У якасці прыкладу разгледзім аднабаковую рэакцыю *першага парадку*, якая працякае ў закрытай сістэме:

A → прадукты рэакцыі.

У гэтых умовах адсутнічае паступленне ў сістэму рэчыва A, а яго расход вызначаны скорасцю рэакцыі

$$v=-\frac{dC}{d\tau}=k(C_0-x)=kC, \qquad (14.6)$$

дзе k — канстанта скорасці; C_0 — канцэнтрацыя рэчыва A пры $\tau=0$; x — колькасць рэчыва A, якое прарэагавала ў адзінцы аб'ёму да моманту часу τ.

Ператварыўшы выраз (14.6) матэматычна, пры ўмове, што k не залежыць ад τ і C, знаходзім:

$$C=C_0\exp(-k\tau), \qquad (14.7)$$
$$x=C_0[1-\exp(-k\tau)].$$

З ураўнення (14.7) атрымаем

$$k=\frac{\ln(C_0/C)}{\tau}=\frac{2{,}3\lg(C_0/C)}{\tau} \qquad (14.8)$$

ці

$$k=2{,}3\frac{\lg(C_1/C_2)}{\tau_2-\tau_1}.$$

Гэтыя ўраўненні дазваляюць знайсці значэнні k па эксперыментальных даных і выкарыстоўваць іх для рашэння асноўнай задачы хімічнай кінетыкі — разліку скорасці рэакцыі і залежнасці скорасці ад часу.

Часта для характарыстыкі скорасці рэакцыі выкарыстоўваюць час палавіннага ператварэння зыходнага рэчы-

ва, або *перыяд паўраспаду*, значэнне якога знаходзяць з выразаў (14.7) і (14.8):

$$\tau_{0,5}=\frac{2{,}3[\lg C_0-\lg (C_0/2)]}{k}=\frac{2{,}3\lg 2}{k}=\frac{0{,}693}{k}. \qquad (14.9)$$

Відавочна, што ў рэакцыях першага парадку перыяд паўраспаду не залежыць ад першапачатковай канцэнтрацыі C_0 і вызначаецца толькі канстантай скорасці рэакцыі k.

Аналагічна шляхам матэматычнага аналізу выразу (14.6) можна знайсці сярэдні час жыцця малекул:

$$\tau_{\text{сярэд}}=\frac{1}{k}. \qquad (14.10)$$

Падставіўшы выраз (14.9) у (14.10), атрымаем

$$\tau_{\text{сярэд}}=\frac{1}{A}\exp\left(\frac{E^*}{RT}\right),$$

адкуль вынікае, што сярэдні час жыцця змяншаецца з ростам тэмпературы.

Ураўненне першага парадку характарызуе не толькі скорасці бімалекулярных рэакцый, але і больш складаныя працэсы, якія працякаюць па схемах першага парадку. Так, гідроліз этылацэтату

$$CH_3COOC_2H_5+H_2O\rightarrow CH_3COOH\rightarrow C_2H_5OH$$

як бімалекулярная рэакцыя апісваецца ўраўненнем першага парадку з-за вялікага лішку ў сістэме вады, колькасць якой у працэсе рэакцыі практычна не змяняецца.

Разгледзім аднабаковую рэакцыю *другога парадку:*

$A+B\rightarrow$ прадукты рэакцыі.

У гэтым выпадку выраз для скорасці рэакцыі запішацца так:

$$v=-\frac{dC}{d\tau}=kC_AC_B, \qquad (14.11)$$

дзе C_A і C_B — канцэнтрацыі кампанентаў A і B. Калі зыходныя канцэнтрацыі (пры $\tau=0$) гэтых кампанентаў C_{0_A} і C_{0_B}, x— колькасць моляў A і B рэчываў, што прарэагавалі да моманту τ, то змяненне іх канцэнтрацый за час $\tau>0$ будзе $C_A=C_{0_A}-x$ і $C_B=C_{0_B}-x$.

У гэтым выпадку ўраўненне (14.11) прыме выгляд

$$v=k(C_{0_A}-x)\,(C_{0_B}-x),$$

адкуль

$$k=\frac{2,3}{(C_{0_B}-C_{0_A})\tau}\lg\frac{(C_{0_B}-x)C_{0_A}}{(C_{0_A}-x)C_{0_B}}. \qquad (14.12)$$

Размернасць k для рэакцый другога парадку—м³/кмоль·с.

Калі зыходныя канцэнтрацыі кампанентаў A і B роўны паміж сабой, то выразы (14.11) і (14.12) прымуць выгляд

$$v=kC^2=k(C_0-x)^2,$$

адкуль

$$C=\frac{C_0}{1+kC_0\tau} \quad \text{або} \quad \frac{1}{C}=\frac{1}{C_0}+k\tau. \qquad (14.13)$$

З ураўнення (14.13) знаходзім выраз

$$k=\frac{C_0-C}{C_0C\tau},$$

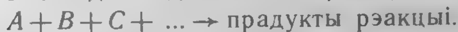
зручны для эксперыментальнага вызначэння канстанты скорасці рэакцыі другога парадку. Перыяд паўрэакцыі другога парадку для гэтых умоў роўны $\tau_{0,5}=\frac{1}{kC_0}$, г. зн. у адрозненне ад рэакцый першага парадку $\tau_{0,5}$ адваротна прапарцыянальны не толькі канстанце скорасці, але і зыходнай канцэнтрацыі рэчываў.

Варта адзначыць, што атрыманыя суадносіны справядлівыя толькі для найпрасцейшай рэакцыі: $A+B\rightarrow$ прадукты. Рэакцыі ж тыпу

$\alpha A+\beta B\rightarrow$ прадукты

апісваюць ураўненнямі больш складанымі, чым (14.12), хаця ў асобных выпадках для іх можна выкарыстаць і ўраўненне другога парадку.

Разгледзім аднабаковыя *рэакцыі n-га парадку:*


$A+B+C+\ldots\rightarrow$ прадукты рэакцыі.

Пры ўмове роўнасці пачатковых канцэнтрацый усіх кампанентаў скорасць такіх рэакцый выражаюць ураўненнем

$$v=-\frac{dC}{d\tau}=kC^n=k(C_0-x)^n, \qquad (14.14)$$

дзе n — лік кампанентаў і характарыстыка парадку рэакцыі.

Аналіз ураўнення (14.14) прыводзіць да выразаў:

$$C=C_0/[1+C_0^{n-1}(n-1)k\tau]^{\frac{1}{n-1}},$$

$$k = \frac{C_0^{n-1} - C^{n-1}}{\tau (n-1) C_0^{n-1} C^{n-1}},$$

$$\tau_{0,5} = \frac{2^{n-1} - 1}{C_0^{n-1}}.$$

Гэтыя ўраўненні справядлівыя для аднабаковых рэакцый n-га парадку пры любым значэнні n, як цэлым, так і дробным.

Пяройдзем да разгляду *двухбаковых рэакцый першага парадку*, у якіх мае месца раўнавага

$A \rightleftarrows B$,

дзе адначасова працякаюць рэакцыі:
прамая

$$v' = k'C'$$

і адваротная

$$v'' = k''C''.$$

Для выніковай скорасці рэакцыі выраз прымае выгляд

$$v_{\text{вын}} = v' - v'' = -\frac{dC}{d\tau} = k'C' - k''C''. \qquad (14.15)$$

Пры ўмове, што пачатковыя канцэнтрацыі кампанентаў A і B роўныя C_0' і C_0'' адпаведна, а колькасць прарэагаваўшага ў адзінцы аб'ёму да моманту τ рэчыва — x, атрымаем

$$C' = C_0' - x \quad \text{і} \quad C'' = C_0'' - x.$$

Падставіўшы гэтыя значэнні ў выраз (14.15), знойдзем

$$v_{\text{вын}} = k'C_0' - k''C_0'' - (k' + k'')x.$$

Матэматычны аналіз гэтага ўраўнення прыводзіць да выразу

$$\ln \frac{k'C_0' - k''C_0''}{k'C_0' - k''C_0'' - (k' + k'')x} = (k' + k'')\tau$$

або

$$\ln \frac{\overline{x}}{\overline{x} - x} = (k' + k'')\tau,$$

дзе $\overline{x}$ — раўнаважнае значэнне x.

Не разглядаючы двухбаковыя рэакцыі другога і n-га парадкаў, матэматычнае апісанне якіх яшчэ больш складанае, спынімся на колькасным апісанні іх тыповых разнавіднасцей, важных для разумення характару магчымых працэсаў. Гэта паралельныя аднабаковыя рэакцыі

адкуль

$$k=\frac{2{,}3}{(C_{0_B}-C_{0_A})\tau}\lg\frac{(C_{0_B}-x)C_{0_A}}{(C_{0_A}-x)C_{0_B}}. \qquad (14.12)$$

Размернасць k для рэакцый другога парадку — м³/кмоль·с.

Калі зыходныя канцэнтрацыі кампанентаў A і B роўны паміж сабой, то выразы (14.11) і (14.12) прымуць выгляд

$$v=kC^2=k(C_0-x)^2,$$

адкуль

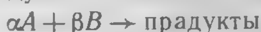
$$C=\frac{C_0}{1+kC_0\tau} \quad \text{або} \quad \frac{1}{C}=\frac{1}{C_0}+k\tau. \qquad (14.13)$$

З ураўнення (14.13) знаходзім выраз

$$k=\frac{C_0-C}{C_0C\tau},$$

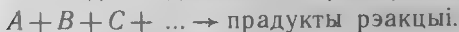
зручны для эксперыментальнага вызначэння канстанты скорасці рэакцыі другога парадку. Перыяд паўрэакцыі другога парадку для гэтых умоў роўны $\tau_{0,5}=\frac{1}{kC_0}$, г. зн. у адрозненне ад рэакцый першага парадку $\tau_{0,5}$ адваротна прапарцыянальны не толькі канстанце скорасці, але і зыходнай канцэнтрацыі рэчываў.

Варта адзначыць, што атрыманыя суадносіны справядлівыя толькі для найпрасцейшай рэакцыі: $A+B\rightarrow$ прадукты. Рэакцыі ж тыпу


$\alpha A+\beta B\rightarrow$ прадукты

апісваюць ураўненнямі больш складанымі, чым (14.12), хаця ў асобных выпадках для іх можна выкарыстаць і ўраўненне другога парадку.

Разгледзім аднабаковыя *рэакцыі n-га парадку:*


$A+B+C+\ldots\rightarrow$ прадукты рэакцыі.

Пры ўмове роўнасці пачатковых канцэнтрацый усіх кампанентаў скорасць такіх рэакцый выражаюць ураўненнем

$$v=-\frac{dC}{d\tau}=kC^n=k(C_0-x)^n, \qquad (14.14)$$

дзе n — лік кампанентаў і характарыстыка парадку рэакцыі.

Аналіз ураўнення (14.14) прыводзіць да выразаў:

$$C=C_0/[1+C_0^{n-1}(n-1)k\tau]^{\frac{1}{n-1}},$$

Няхай у рэактар аб'ёму V бесперапынна падаецца раствор з канцэнтрацыяй рэагентаў C_{0i} і аб'ёмнай скорасцю падачы раствору U. З той жа ж скорасцю з рэактара выводзіцца раствор з канцэнтрацыяй рэагентаў C_i, прычым раствор так інтэнсіўна перамешваецца, што канцэнтрацыі C_i усіх кампанентаў аднолькавыя ў любым месцы аб'ёму рэактара. Калі ў растворы працякае аднабаковая рэакцыя першага парадку

$$A \to B,$$

то выразы для скорасцей рэакцыі па кампанентах A і B прымуць выгляд

$$v_A = \frac{U}{V}(C_{0_A} - C_A) - kC_A, \qquad v_B = \frac{U}{V}(C_{0_B} - C_B) - kC_B.$$

Адсюль пры $C_{0_B} = C_B = 0$, $C_{0_A} = C_A$ і ў граніцах ад $\tau = 0$ да $\tau > 0$ для пачатковай, нестацыянарнай стадыі працэсу атрымаем

$$\frac{U}{U+kV}\left(1 + \frac{kV}{U}\exp\left[-\frac{U+kV}{V}\right]\tau\right) = \frac{C_A}{C_{0_A}} = \frac{C_B}{C_{0_B}}.$$

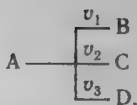
З цягам часу ў праточнай сістэме ўстанаўліваецца стацыянарны рэжым, пры якім C_A і C_B імкнуцца да некаторых пастаянных значэнняў

$$\frac{C_A}{C_{0_A}} = \frac{C_B}{C_{0_B}} \to \frac{kV}{U+kV},$$

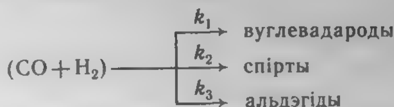
таму што выразы ў дужках з ростам τ хутка змяняюцца, імкнучыся да адзінкі. Ва ўстаноўленым стане працэсу скорасць рэакцыі будзе роўная

$$\frac{v}{C_{0_A}} = \frac{v}{C_{0_B}} = \frac{kVU}{U+kV}.$$

Апрача рэактара ідэальнага змяшэння, у кінетыцы рэакцый адкрытых сістэм разглядаюць таксама мадэль рэактара ідэальнага выцяснення. У ёй рэагуючая вадкасць ці газавы раствор рухаецца па трубках, паміж якімі працякае цепланасіцель для ахаладжэння ці награвання рэактара. Няхай аб'ёмная скорасць раствору ў трубцы U, канцэнтрацыі рэагентаў C_i, канцэнтрацыі на ўваходзе і выхадзе трубкі C_{0_i} і C_{ki} адпаведна; тэмпература пастаянная; канцэнтрацыя раствору змяняецца пры руху рас-



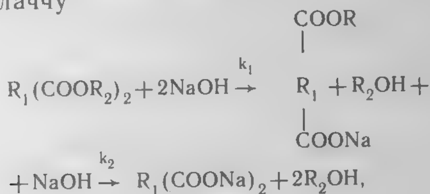
прыкладам якіх можа служыць



Таксама і пры нітраванні і сульфіраванні араматычных злучэнняў могуць атрымлівацца орта-, мета- і пара-вытворныя; пры крэкінгу нафты — розныя газападобныя вуглевадароды і г. д. Прыкладам паслядоўных аднабаковых рэакцый

$$A \to B \to C$$

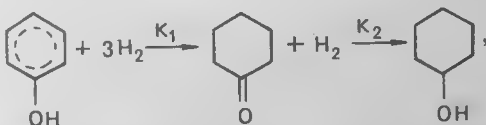
могуць служыць працэс амылення эфіраў двухасноўных кіслот шчолаччу



$$R_1(COOR_2)_2 + 2NaOH \xrightarrow{k_1} R_1(COOR)(COONa) + R_2OH +$$

$$+ NaOH \xrightarrow{k_2} R_1(COONa)_2 + 2R_2OH,$$

і таксама больш складаная рэакцыя гідрыравання фенолу да цыклагексанолу



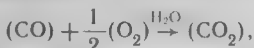
дзе магчымы розныя камбінацыі канстант скорасцей: k_1 і k_2 сувымерныя па значэннях, роўныя і несувымерныя.

Ва ўсіх выпадках крывая залежнасці канцэнтрацыі прамежкавага прадукту ў часе будзе праходзіць праз максімум, але характар узаемнага размяшчэння гэтых залежнасцей істотна адрозніваецца.

14.6. КІНЕТЫКА РЭАКЦЫЙ У АДКРЫТЫХ СІСТЭМАХ

Пяройдзем да разгляду хімічных сістэм рэакцый у адкрытых сістэмах, у якіх адбываецца абмен рэчывам з навакольным асяроддзем. Прыкладам апісання сістэм такога тыпу можа служыць кінетыка рэакцый у рэактарах ідэальнага змяшэння пры пастаянным аб'ёме.

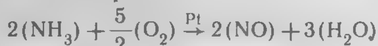
вы і каталізатар знаходзяцца ў адной фазе. Прыкладам можа служыць рэакцыя



$$(CO) + \frac{1}{2}(O_2) \xrightarrow{H_2O} (CO_2),$$

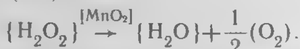
якая ідзе пры высокіх тэмпературах і рэзка паскараецца ў прысутнасці невялікай прымесі пароў вады.

Каталіз называюць *гетэрагенным*, калі рэагуючыя рэчывы і каталізатар знаходзяцца ў розных фазах і маюць мяжу падзелу, напрыклад працэсы акіслення аміяку на плацінавым каталізатары:



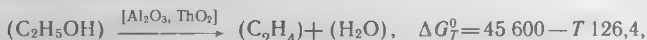
$$2(NH_3) + \frac{5}{2}(O_2) \xrightarrow{Pt} 2(NO) + 3(H_2O)$$

і раскладанне пераксіду вадароду ў прысутнасці цвёрдага аксіду марганцу (IV):



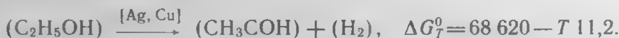
$$\{H_2O_2\} \xrightarrow{[MnO_2]} \{H_2O\} + \frac{1}{2}(O_2).$$

Для некаторых рэчываў тэрмадынамічна дапушчальныя не адзін, а некалькі напрамкаў ператварэння. З дапамогай спецыяльна падабраных каталізатараў можна паскараць адны і запавольваць другія ператварэнні. Так, адно і тое ж рэчыва — этылавы спірт — у прысутнасці аксідаў алюмінію ці торыю раскладаецца з утварэннем этылену і вады:



$$(C_2H_5OH) \xrightarrow{[Al_2O_3,\ ThO_2]} (C_2H_4) + (H_2O), \quad \Delta G_T^0 = 45\,600 - T\,126{,}4,$$

а ў прысутнасці серабра і медзі — з утварэннем воцатнага альдэгіду і вадароду:



$$(C_2H_5OH) \xrightarrow{[Ag,\ Cu]} (CH_3COH) + (H_2), \quad \Delta G_T^0 = 68\,620 - T\,11{,}2.$$

Каталітычная актыўнасць розных каталізатараў можа рэзка змяняцца ў прысутнасці некаторых рэчываў іншай хімічнай прыроды, якія самі не з'яўляюцца каталізатарамі, але рэзка павялічваюць яго каталітычную актыўнасць. Такія рэчывы называюць *праматарамі* ці *актыватарамі*. Так, каталітычная актыўнасць цвёрдага аксіду V_2O_5 у адносінах рэакцыі акіслення SO_2 ў сотні разоў узрастае ў прысутнасці сульфатаў шчолачных металаў. Рэчывы, якія самі не з'яўляюцца каталізатарамі, але зніжаюць іх каталітычную актыўнасць, называюць *каталітычнымі ядамі*. Так, для працэсу акіслення SO_2 ў вытворчасці сернай кіслаты каталітычным ядам з'яўляецца мізэрная прымесь злучэнняў мыш'яку.

З'ява каталізу ўпершыню была адкрыта ў 1806 г. Н. Клеманам і Ш. Дзезормам у камерным працэсе атрымання сернай кіслаты. Яны ўстанавілі каталітычнае дзеянне аксі-

твору па трубцы, даўжыня якой l і плошча папярочнага сячэння S. Няхай у растворы ідзе аднабаковая рэакцыя першага парадку

$$A \to B.$$

Калі рэакцыя працякае ў газавым растворы без змянення ліку газавых малекул, то ў рэактары ідэальнага выцяснення скорасць яе апісваюць тымі ж ураўненнямі, што і ў закрытых сістэмах, г. зн.

$$v_A = kC_A,$$

дзе $C_A = C_{0_A} \exp(-k\tau) = C_{0_A} \exp\left(-kl \frac{S}{V_0}\right)$.

Тут V_0 — прыведзены аб'ём газу, які праходзіць праз трубку даўжынёй l і сячэннем S, пры зададзеных значэннях p і T.

Усё выкладзенае сведчыць аб тым, што нават у выпадку простых хімічных ператварэнняў кінетычнае апісанне іх — дастаткова складаная задача. Рэальныя ж кінетычныя ператварэнні ў большасці выпадкаў уяўляюць сабой сукупнасці паралельных і паслядоўных рэакцый, для кожнай з якіх неабходна перш за ўсё разлічыць значэнні канстант скорасцей.

У прыведзеных разліках фізіка-хімічная прырода канстант скорасцей не ўскрываецца, іх значэнні атрымліваюць з даных эксперымента. Галоўная ж задача кінетыкі — ускрыць заканамернасці сувязі канстанты скорасці з тэмпературай сістэмы, будовай рэагуючых малекул, уплывам каталізатара ці інгібітара. Накапленне фактычнага матэрыялу ў хімічнай кінетыцы, як і ў іншых раздзелах хімічнай навукі, з'яўляецца найважнейшым інструментам пазнання.

14.7. КАТАЛІЗ

Каталіз — працэс павелічэння скорасці хімічнай рэакцыі пры ўдзеле каталізатараў. Каталізатарамі могуць быць рэчывы ў стане атамаў, малекул, іонаў або паверхні падзелу фаз, якія ўзаемадзейнічаюць з зыходнымі хімічнымі злучэннямі, рэзка змяняюць скорасць рэакцыі і выдзяляюцца на наступных стадыях у хімічна нязменным выглядзе. *Рэчывы, якія не паскараюць, а запавольваюць рэакцыю (павялічваюць E^*), называюць інгібітарамі.*

Каталіз можа быць *гамагенным*, калі рэагуючыя рэчы-

дзе X — каталізатар; $(A\text{---}X)^*$ — актываваны комплекс. Скорасць гэтай рэакцыі $v = kC_A C_X$, дзе C_X — канцэнтрацыя каталізатара. Гэты працэс можна запісаць, апусціўшы пераходны стан (A---X)*:

$$A + X \rightarrow B + X.$$

Канстанта скорасці такой каталітычнай рэакцыі можа быць істотна большай за канстанту той жа рэакцыі пры адсутнасці каталізатара з-за памяншэння энергіі актывацыі.

У выпадку двухстадыйнай рэакцыі

$$A + X \underset{k_1''}{\overset{k_1'}{\rightleftarrows}} AX \qquad \text{(першая стадыя)},$$

$$AX + B \xrightarrow{k_2} AB + X \qquad \text{(другая стадыя)}.$$

Калі $k_1' > k_2$, то ажыццяўляецца першая стадыя ў рэжыме, падобным на раўнаважны (двухбаковая рэакцыя). Таму яе можна ахарактарызаваць канстантай раўнавагі

$$K_c = \frac{C_{AX}}{C_A C_X}. \tag{14.16}$$

Скорасць другой аднабаковай стадыі

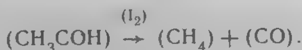
$$v_2 = k_2 C_{AX} C_B. \tag{14.17}$$

Аб'яднаўшы выразы (14.16) і (14.17), атрымаем

$$v_2 = k_2 K_c C_A C_B C_X.$$

Рэчыва AX, якое іншым разам называюць *прамежкавым рэчывам Арэніуса*, рэальна існуе, яго можна эксперыментальна вызначыць метадамі спектральнага аналізу, ЭПР і інш. Звычайна канцэнтрацыя такога рэчыва невялікая (у гэтым выпадку малое значэнне канстанты k), што і робіць другую стадыю замаруджанай, лімітуючай. Падобная форма запісу шматстадыйнай рэакцыі з'яўляецца дастаткова агульнай, яна абавязкова ўключае здабытак такога ліку канстант, які роўны ліку стадый. Разгледзім найбольш характэрныя асаблівасці гамагенна- і гетэрагенна-каталітычных рэакцый.

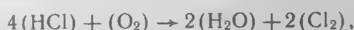
Гамагенна-каталітычныя працэсы ў газавай фазе сустракаюцца рэдка, бо газападобныя каталізатары амаль невядомы. Прыкладам можа служыць працэс піролізу ацэтальдэгіду, які каталізуецца парападобным ёдам:



$$(CH_3COH) \xrightarrow{(I_2)} (CH_4) + (CO).$$

даў азоту на скорасць акіслення SO_2. У канцы XIX ст. прамысловым метадам атрымання сернай кіслаты стаў кантактны, заснаваны на акісленні SO_2 кіслародам у прысутнасці плацінавага каталізатара. У наш час замест дарагіх плацінавых каталізатараў паспяхова прымяняюць аксідныя сумесі (напрыклад, V_2O_5 з K_2SO_4). Каталітычным спосабам праводзяць прамысловы сінтэз аміяку $(N_2)+3(H_2)=2(NH_3)$, дзе ў якасці каталізатара выкарыстоўваюць жалеза, якое прамаціруюць аксідамі алюмінію і калію. Сінтэз азотнай кіслаты ажыццяўляюць з дапамогай каталітычнага акіслення аміяку ў прысутнасці плацінавага каталізатара.

Першай прамысловай вытворчасцю, у якой быў выкарыстаны гетэрагенны каталіз, з'явіўся працэс Дзікона (атрыманне хлору)



$$4(HCl)+(O_2)\rightarrow 2(H_2O)+2(Cl_2),$$

які добра працякае ў прысутнасці солей медзі.

У прамысловым сінтэзе газападобнага вадароду выкарыстоўваюць працэсы:

$$(CO)+(H_2O)\rightarrow (CO_2)+(H_2)$$

і

$$^1/_2(O_2)+(CH_4)+(H_2O)\rightarrow (CO_2)+3(H_2),$$

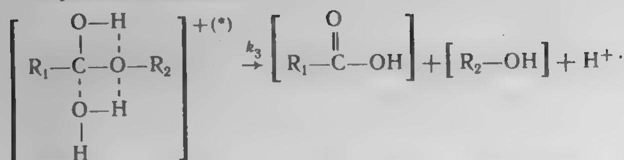
у першым з якіх каталізатарамі служаць аксіды жалеза, у другім — нікелевыя.

Асабліва вялікія поспехі ў прамысловым выкарыстанні каталізу былі дасягнуты ў працэсах арганічнага сінтэзу. Каталітычная гідрагенізацыя злучэнняў з двайнымі сувязямі; сінтэтычнае маторнае паліва; крэкінг нафты; дэсульфурызацыя нафтапрадуктаў, сінтэз каўчуку, этанолу і метанолу, аксіду этылену, ізапрапілавага спірту, ацэтону, акралеіну, дывінілу, ізапрэну, бензолу, талуолу; атрыманне сінтэтычных валокнаў і іншых высокапалімерных рэчываў; каталітычная ачыстка тэхналагічных газаў — вось далёка не поўны пералік прадуктаў і працэсаў, якія атрымліваюць і праводзяць з выкарыстаннем каталізатараў.

Каталітычныя рэакцыі бываюць *аднастадыйнымі* (злітнымі) і *шматстадыйнымі*. Апошнія праходзяць праз паслядоўныя стадыі, з якіх адна з'яўляецца лімітуючай, г. зн. стадыяй з найменшай скорасцю. Разгледзім злітны механізм каталітычнага працэсу на прыкладзе бімалекулярнай рэакцыі

$$A+X\rightleftarrows(A\text{———}X)^{*}\rightarrow B+X,$$

трэцяя стадыя



Першая стадыя — хуткая, амаль імгненная, ідзе да раўнавагі

$$\frac{k_1''}{k_1'}=K_c=\frac{C_2}{C_1C_{H^+}}, \qquad (14.19)$$

другая стадыя — марудная, лімітуючая, для яе

$$v_2=kC_2C_{H_2O}. \qquad (14.20)$$

Падставіўшы (14.19) у (14.20), атрымаем

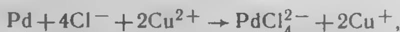
$$v_2=k_2K_cC_{H^+}C_1C_{H_2O}.$$

Трэцяя стадыя, працэс распаду актываванага комплексу, прыводзіць да ўтварэння прадуктаў рэакцыі.

Разгледзім гамагенны каталіз комплекснымі злучэннямі пераходных металаў. Пры такім каталізе ў прысутнасці комплексных каталізатараў (часцей за ўсё катыёнаў пераходных металаў) ажыццяўляюць рэакцыі аднаўлення і акіслення, гідрыравання і гідратацыі, палімерызацыі і ізамерызацыі. Прыкладам можа служыць метад прамысловага акіслення этылену да ацэтальдэгіду ў водным асяроддзі ў прысутнасці паладыевага каталізатара:

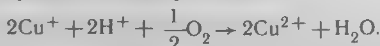
$$C_2H_4+PdCl_4^{2-}+H_2O\rightarrow CH_3COH+4Cl^-+2H^++Pd.$$

Металічны паладый, што ўтвараецца, акісляецца іонам Cu^{2+}:



$$Pd+4Cl^-+2Cu^{2+}\rightarrow PdCl_4^{2-}+2Cu^+,$$

а Cu^+ — кіслародам паветра да Cu^{2+}:



$$2Cu^++2H^++\frac{1}{2}O_2\rightarrow 2Cu^{2+}+H_2O.$$

Гэты працэс у прамысловых умовах ідзе спачатку без доступу паветра, утвораны ацэтальдэгід адганяюць, пасля чаго вядуць прадзіманне паветрам. Калі ў даным працэсе хлор замяніць на бром, скорасць рэакцыі ўзрасце ў 17 разоў; а калі весці працэс у воцатнакіслым асяроддзі, з этылену ўтвараецца вінілацэтат. Прыведзены прыклад паказвае, што шляхам уздзеяння на каталізатар можна

У гэтым працэсе каталізатар зніжае энергію актывацыі са 198 да 134 кДж/моль.

14.8. ГАМАГЕННЫ КАТАЛІЗ

У сувязі з вялікім лікам канкрэтных прыкладаў гамагенна-каталітычныя рэакцыі гэтага тыпу прынята дзяліць на кіслотна-асноўныя і акісляльна-аднаўленчыя з удзелам комплексных злучэнняў. Да кіслотна-асноўнага каталізу адносяць працэсы ізамерызацыі, гідратацыі і дэгідратацыі, гідролізу, этэрыфікацыі, алкіліравання, дэпалярызацыі. У залежнасці ад тыпу асновы або кіслаты гэтыя рэакцыі ўмоўна дзеляць на чатыры групы: 1) спецыфічны кіслотны каталіз іонамі H_3O^+; 2) спецыфічны асноўны каталіз іонамі OH^-; 3) агульны кіслотны каталіз (любымі кіслотамі); 4) агульны асноўны каталіз (любымі асновамі).

Калі працэс, які каталізуецца кіслатой або асновай, ідзе ў растворы, то агульная скорасць рэакцыі будзе роўна суме скорасцей рэакцый, што каталізуюцца адпаведнымі каталізатарамі:

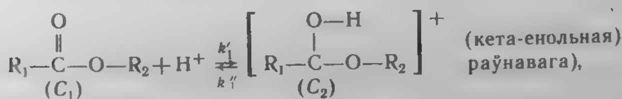
$$v_{агул} = \sum v_i = C_1 C_2 \sum k_i C_i = k C_1 C_2, \qquad (14.18)$$

дзе

$$k = k_0 + k_{H^+} C_{H^+} + k_{OH^-} C_{OH^-} + \sum k_{кісл} C_{кісл} + \sum k_{асн} C_{асн}$$

(тут k_0 — канстанта скорасці некаталітычнай рэакцыі, астатнія k — канстанты скорасцей рэакцый, каталізуемых адпаведна іонамі вадароду, гідраксід-іонамі, а таксама кіслотамі і асновамі). Для спецыфічнага кіслотнага каталізу ўраўненне (14.18) запісваюць так: $k = k_0 + k_{H^+} C_{H^+}$, для асноўнага — $k = k_0 + k_{OH^-} C_{OH^-}$. Прыкладам спецыфічнага кіслотнага каталізу можа служыць рэакцыя гідролізу складанага эфіру:

першая стадыя



другая стадыя (прамежная)

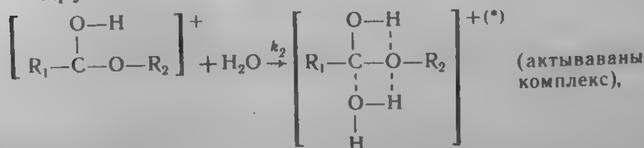


Табл. 14.1. **Прыклады прамысловых каталітычных працэсаў**

Працэс	Каталітычная рэакцыя	Каталізатар
Акісленне	$NH_3 \rightarrow NO$	Pt
	$SO_2 \rightarrow SO_3$	V_2O_5, V_2O_4
	$CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$	Fe, Fe_3O_4
	$CH_3OH \rightarrow CH_2O$	Ag, Ag_2O
Сінтэз	$N_2 + 3H_2 \rightarrow NH_3$	Fe, Mo, Os
	$CO + 2H_2 \rightarrow CH_3OH$	Cu, ZnO, Zn — Cr_2O_3
Гідрыраванне і дэгідрыраванне	$>C=C< \rightleftarrows >CH-CH<$	Аксіды і сульфіды пераходных металаў

Перавага гетэрагенна-каталітычных працэсаў перад гамагенным каталізам тлумачыцца вялікай зручнасцю гетэрагенных каталізатараў, лёгкасцю іх аддзялення ад рэагуючых рэчываў. Найважнейшая характарыстыка гетэрагеннага каталізатара — велічыня яго актыўнай паверхні. Часта каталізатары атрымліваюць нанясеннем актыўнай формы на порысты носьбіт (трэгер) з высокаразвітай паверхняй. У якасці такіх носьбітаў выкарыстоўваюць актываваны вугаль, сілікагель, аксід хрому (III) і інш. Многія каталізатары атрымліваюць асаджэннем з раствораў у выглядзе гідраксідаў з далейшай тэрмічнай апрацоўкай (Fe_2O_3, Cr_2O_3, Al_2O_3, ZnO і інш.). Павышэнне тэмпературы звычайна прыводзіць да павелічэння скорасці гетэрагенна-каталітычнага працэсу. Гетэрагенны каталіз больш складаны ў плане тэарэтычнага апісання, чым гамагенны. Калі ў гамагенным каталізе каталізатар знаходзіцца ў малекулярным стане, то ў гетэрагенным каталізе не зразумела, што прымаць за малекулярную адзінку каталізатара і як ахарактарызаваць стан малекул, якія знаходзяцца на мяжы з цвёрдай фазай каталізатара. Таму для фізіка-хімічнага апісання розных стадый гетэрагенна-каталітычнага працэсу часта звяртаюцца да ўмоўных паняццяў і прыблізных мадэлей.

Вялікая роля ў гетэрагенным каталізе належыць працэсам адсорбцыі — фізічнай адсорбцыі і хемасорбцыі. *Фізічная адсорбцыя* з'яўляецца вынікам міжмалекулярнага ўзаемадзеяння паміж часціцамі (атамамі, іонамі, малекуламі) паверхневага слоя цвёрдай фазы і малекуламі газавай фазы або растворам. *Хемасорбцыя* (хімічная сорбцыя) завяршаецца хімічным узаемадзеяннем адсарбіраванага рэчыва з паверхняй цвёрдай фазы. Рэчыва, якое адсарбіруе, называюць *адсарбентам*; рэчыва, якое адсар-

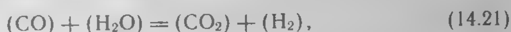
біруецца,— *адсарбтывам*. Адсорбцыя — экзаэргічны працэс, які суправаджаецца ростам канцэнтрацыі ўпарадкаванасці адсарбтыву на паверхні адсарбенту. У табл. 14.2 прыведзены значэнні цеплавых эфектаў хемасорбцыі.

Табл. 14.2. **Энергія хемасорбцыі газаў на металах, кДж/моль**

Газы-адсарбтывы	Металы-адсарбенты		
	Fe	Ni	W
H_2	—134	—130	—188
O_2	—314	—545	—650
N_2	—167	—	—398
CO	—134	—147	—
NH_3	—368	—155	—276

Велічыню адсорбцыі (Г), г. зн. канцэнтрацыю рэчываў на паверхні, што адсарбіруе, вымяраюць у молях $1/м^2$.

Гетэрагенна-каталітычныя працэсы ідуць праз некалькі стадый. Напрыклад, працэс



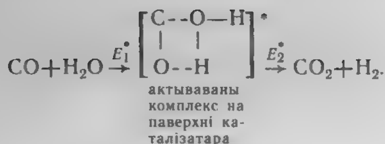
$$(CO) + (H_2O) = (CO_2) + (H_2), \qquad (14.21)$$

які працякае на жалеза-аксідных каталізатарах, можна падзяліць на наступныя стадыі: падыход малекул CO і H_2O да паверхні каталізатара; пранікненне іх у поры каталізатара; фізічная адсорбцыя і хемасорбцыя малекул CO і H_2O; хімічнае ўзаемадзеянне малекул CO і H_2O, што адсарбіраваны на паверхні каталізатара; дэсорбцыя малекул H_2 і CO_2 і адыход іх ад паверхні каталізатара. Для апісання скорасці рэакцыі (14.21) выкарыстоўваюць ураўненне

$$v = k\Gamma_{CO}\Gamma_{H_2O},$$

дзе k — канстанта скорасці гетэрагенна-каталітычнай рэакцыі, якая прапарцыянальна $k_{адс}\exp\left(-\frac{E^*}{RT}\right)$ (тут $k_{адс}$ — канстанта адсорбцыі, E^* — энергія актывацыі працэсу).

Першаснай стадыяй гетэрагенна-каталітычнага працэсу з'яўляецца адсорбцыя (г. зн. павелічэнне канцэнтрацыі рэагуючых рэчываў), аднак сутнасць каталітычнага ўплыву заключаецца ў хімічным узаемадзеянні рэагуючых малекул з паверхняй каталізатара па схеме



Гетэрагенны каталіз — складаная з'ява, якая патрабуе глыбокага тэарэтычнага аналізу.

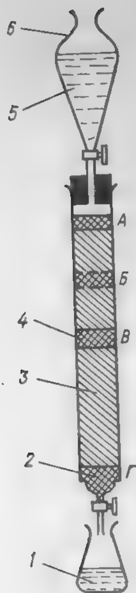
Глава 15. МЕТАДЫ ГАЗАВАЙ І ПАПЯРОВАЙ ХРАМАТАГРАФІІ

Агульныя звесткі аб храматаграфіі. Газавая храматаграфія. Папяровая храматаграфія.

15.1. АГУЛЬНЫЯ ЗВЕСТКІ АБ ХРАМАТАГРАФІІ

Вылучэнне індывідуальных хімічных злучэнняў з сумесей living рознага паходжання заўжды было і застаецца адной з асноўных задач хіміі. Метады раздзялення маюць важнае значэнне як у прамысловасці, так і ў лабараторных работах прэпаратыўнага і аналітычнага характару. Таму пастаянна вядуцца пошукі новых, больш сучасных метадаў раздзялення сумесей на асобныя кампаненты. Найбольш эфектыўным фізіка-хімічным метадам раздзялення і аналізу складаных сумесей з'яўляецца храматаграфічны.

Ідэя стварэння храматаграфічнага метаду ў агульным выглядзе належыць рускаму вучонаму батаніку М. С. Цвету, які для раздзялення рэчываў выкарыстаў з'яву выбіральнай адсорбцыі. Так, пры фільтрацыі пігментаў, вылучаных з хлорапластаў і раствораных у петралейным эфіры, праз шкляную калонку, запоўненую карбанатам кальцыю, Цвет назіраў раздзяленне зыходнай сумесі на афарбаваныя зоны ў адпаведнасці з эфектыўнасцю адсорбцыі пігментаў на дадзеным адсарбенце (рыс. 15.1.1). Гэтыя зоны перамяшчаліся ў калонцы з рознымі скорасцямі, пры прапусканні чыстага растваральніка перамяшчэнне працягвалася да завяршэння раздзялення. Аўтар назваў свой метад *храматаграфіяй* (раздзяленнем па колеру), але ўжо тады ён даволі абгрунтавана выказаў меркаванне, што храматаграфічны метад можна прымяніць і для бясколерных рэчываў. Аднак у той час яшчэ не было прыбораў, з дапамогай якіх можна было б кантраля-



Рыс. 15.1.1. Раздзяленне метадам адсарбцыйнай храматаграфіі па колеру:
1 — элюат; *2* — баваўняная вата; *3* — адсарбент; *4* — калонка; *5* — элюэнт; *6* — дзялільная варонка. Сумесь рэчываў Б, В, Г, першапачаткова адсарбіраваных у зоне А, раздзяляюць элюіраваннем элюэнтам на незалежныя зоны, што рухаюцца па напрамку да выхада з калонкі.

ваць працэс раздзялення бясколерных рэчываў. Зараз існуе вялікая разнастайнасць такіх прыбораў, іх называюць дэтэктарамі.

Храматаграфічнае раздзяленне магчыма дзякуючы размеркаванню кампанентаў сумесі паміж нерухомай і рухомай фазамі, абумоўленаму рознай роднасцю асобных кампанентаў да гэтых фаз або рознай здольнасцю да дыфузіі ў гэтых фазах.

Храматаграфія з'яўляецца універсальным метадам раздзялення і аналізу сумесей рэчываў самай рознай прыроды. У залежнасці ад канкрэтных задач ён відазмяняўся, у выніку чаго ўзнікла мноства варыянтаў. У наш час храматаграфічныя метады класіфікуюць: а) па прымеце прыроды з'яў, што ляжаць у аснове працэсу раздзялення; б) па агрэгатным стане нерухомай і рухомай фаз; в) на аснове методыкі правядзення аналізу.

Класіфікацыя па прымеце прыроды з'яў, якія ляжаць у аснове працэсу раздзялення, прапанавана Е. Н. Гапонам. Ён падзяляе храматаграфію на тры віды: адсарбцыйную, размеркавальную і асадкавую.

У аснове *адсарбцыйнай храматаграфіі* ляжыць паглынанне рэчываў, што раздзяляюцца на цвёрдай паверхні выбранага адсарбенту. Неабходная для гэтага энергія паглынання абумоўлена фізічнымі ван-дэр-ваальсавымі сіламі ў сістэме адсарбат — адсарбент (*малекулярная храматаграфія*) або сіламі хімічнай роднасці, што дзейнічаюць у працэсе абмену іонаў кампанентаў, якія раздзяляюцца з паверхневымі іонамі выкарыстоўваемага іонаабменнага адсарбенту (*іонаабменная храматаграфія*). У абодвух выпадках галоўная ўмова раздзялення — розніца энергіі паглынання раздзяляемых рэчываў.

Размеркавальная храматаграфія заснавана на рознай растваральнасці рэчываў, што раздзяляюцца ў зададзе-

ным растваральніку. Прырода сіл міжмалекулярнага ўзаемадзеяння тая ж, што і ў адсарбцыйнай храматаграфіі, але ў першую чаргу абумоўлена ван-дэр-ваальсавымі сіламі. Паколькі раздзяленне адбываецца на мяжы двух нязмешваемых паміж сабой фаз — нерухомай (вадкасці) і рухомай (вадкасці ці газу), працэс раздзялення рэчываў вызначаецца адрозненнем іх каэфіцыентаў размеркавання паміж абедзвюма фазамі. Адна з фаз, што выкарыстоўваюцца ў размеркавальнай храматаграфіі, больш багатая арганічным растваральнікам, другая — вадой. Водная фаза звычайна замацоўваецца на цвёрдых гідрафільных носьбітах, напрыклад сілікагелі, дыатамавай зямлі, крухмале, гідрафільных гелях, здробненай у парашок цэлюлозе, фільтравальнай паперы, арганічная — выконвае ролю рухомай фазы.

У аснове *асадкавай храматаграфіі* ляжыць з'ява ўтварэння нерастваральных злучэнняў у выніку хімічных рэакцый рэчываў, што раздзяляюцца з рэактывам-асадзіцелем, фарміраванне храматаграм абумоўлена працэсам утварэння асадкаў і адрозненнем іх растваральнасці.

Кожны з відаў храматаграфіі мае разнавіднасці. У выніку таго, што раздзяленне можа ажыццяўляцца на калонках, фільтравальнай паперы, тонкім слоі сарбенту, нанесеным на пласцінку, узнікаюць назвы — калонкавая, папяровая, танкаслойная храматаграфія і г. д.

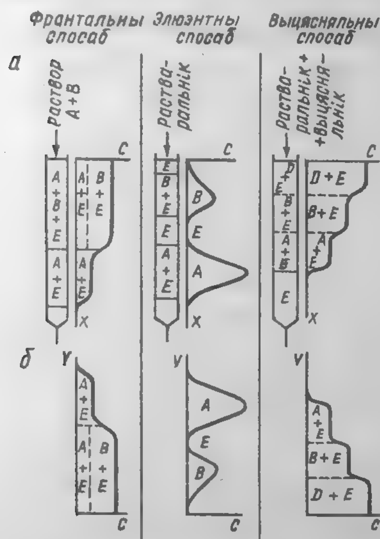
Прыведзеная класіфікацыя ўмоўная і на практыцы даводзіцца мець справу з такімі метадамі храматаграфіі, якія нельга аднесці да якой-небудзь групы.

Разгледзім класіфікацыю па агрэгатным стане нерухомай і рухомай фаз. Храматаграфічна кампаненты, што раздзяляюцца, размеркаваны паміж дзвюма фазамі, адной з якіх з'яўляецца нерухомы слой з вялікай паверхняй, а другой — паток, што фільтруецца праз нерухомы слой. Нерухомая фаза можа быць цвёрдым целам, якое валодае адсарбцыйнымі ўласцівасцямі, або вадкасцю, нанесенай для стварэння большай паверхні абмену на мяжы падзелу фаз на грануляваны інертны матэрыял-носьбіт. Рухомая фаза можа быць вадкасцю або газам.

У адпаведнасці з гэтым выдзяляюць чатыры асноўныя віды храматаграфіі: *вадкасна-адсарбцыйная* (ВАХ), *газаадсарбцыйная* (ГАХ), *вадкасць-вадкасная размеркавальная* (ВВХ) і *газавадкасная размеркавальная* (ГВХ). Іх ажыццяўляюць球 рознымі спосабамі, з якіх найбольш універсальнымі з'яўляюцца франтальны, элюентны (праяўляльны), выцясняльны (рыс. 15.1.2).

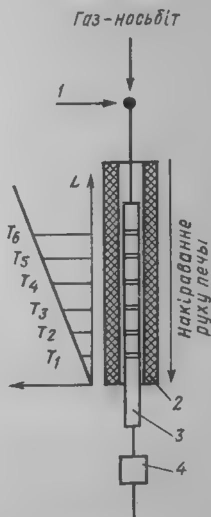
Элюентны (праяўляльны) спосаб найбольш шырока выкарыстоўваецца ў вадкафазнай і газавай храматаграфіі як з аналітычнай, так і прэпаратыўнай мэтамі. Ён дазваляе цалкам раздзяліць многакампанентную сістэму. Для гэтага аналізуемую сумесь уводзяць у калонку ў выглядзе порцыі раствору або газу.

Далей калонку прамываюць растваральнікам або газам-носьбітам (праяўляюць). На выхадзе з калонкі дэтэктар бесперапынна фіксуе канцэнтрацыю, а звязаны з ім рэгіструючы прыбор запісвае выхадныя даныя ў выглядзе рада пікаў, што адпавядаюць колькасці раздзеленых кампанентаў. Пры правільным выбары ўмоў раздзялення (сарбенту, тэмпературы калонкі, скорасці патоку праявіцелю, колькасці даследуемай сумесі, што ўводзіцца ў калонку, і інш.) кампаненты сумесі выходзяць з калонкі практычна ў чыстым выглядзе.



Рыс. 15.1.2. Схематычны відарыс працякання працэсу пры розных спосабах храматаграфічнага раздзялення:

а — крывыя размеркавання канцэнтрацыі раздзяляльных рэчываў на слаі сарбенту ў калонцы ў залежнасці ад даўжыні слоя *x*; *б* — крывыя размеркавання канцэнтрацыі *C* на выхадзе з калонкі ў залежнасці ад аб'ёму *V*, прапушчанага праз калонку элюэнта (храматаграмы); *A* і *B* — раздзяляемыя рэчывы; *E* — растваральнік; *D* — выцяснякльнік.



Рыс. 15.1.3. Прынцыповая схема храматаграфічнага раздзялення:

1 — увод пробы; *2* — рухомая электрапеч з градыентам тэмпературы па даўжыні; *3* — адсарбцыйная калонка; *4* — дэтэктар; $T = f(L)$ — размеркаванне тэмпературы ўздоўж печы; $T_1 ... T_6$ — выхадныя тэмпературы кампанентаў раздзяляемай многакампанентнай сумесі (рысачкі на калонцы абазначаюць размяшчэнне зон іх уздоўж калонкі).

Для лепшага раздзялення рэчываў або павелічэння вымывання ўтрымліваемых кампанентаў элюентны спосаб можа ажыццяўляцца ў розных варыянтах. Так, у храматаграфічным варыянце, прапанаваным А. А. Жухавіцкім і Н. М. Туркельтаўбам (1951), храматаграма фарміруецца не толькі пад уздзеяннем руху растваральніка ці газуносьбіта, але і пад уздзеяннем тэмпературнага поля, што рухаецца па даўжыні калонкі (рыс. 15.1.3).

У варыянце праграміравання тэмпературы раздзяленне адбываецца пры паступовым або скачкападобным нарастанні тэмпературы па ўсёй даўжыні калонкі, якое можна ажыццяўляць па зададзенай праграме.

У градыентна-элюентным варыянце выкарыстоўваюць бесперапынна ўзрастаючую канцэнтрацыю выцяснябніка. У выніку выцясняльны эфект плаўна павялічваецца, з-за чаго сціскаюцца храматаграфічныя зоны і павышаюцца выхадныя канцэнтрацыі ў параўнанні з зыходнымі.

15.2. ГАЗАВАЯ ХРАМАТАГРАФІЯ

Газавая храматаграфія шырока выкарыстоўваецца ў розных галінах прамысловасці і ў навуковых даследаваннях для аналізу газавых, вадкіх і цвёрдых сумесей. У фізіка-хімічных даследаваннях магчымы наступныя вобласці прымянення газавай храматаграфіі.

1. Вывучэнне тэрмадынамічнай раўнавагі ў сістэмах газ — вадкасць і газ — цвёрдае цела ў шырокім дыяпазоне тэмператур (450—680 К). Могуць быць вызначаны тэрмадынамічныя характарыстыкі адсорбцыі і растварэння, а менавіта: канстанты Генры, змены ўнутранай энергіі, энтрапіі і цеплаёмістасці пры адсорбцыі, энтальпіі і энтрапіі пры растварэнні; каэфіцыенты актыўнасці рэчыва ў адсарбіраваным і раствораным стане; энергія ўтварэння вадароднай сувязі, атрымліванне ізатэрм адсорбцыі і растварэння.

2. Вывучэнне хімічных рэакцый: выяўленне пабочных працэсаў, вызначэнне параметраў каталітычных працэсаў, канстант раўнавагі, вывучэнне кінетыкі рэакцыі і энергіі актывацыі.

3. Вызначэнне параметраў масаабмену: каэфіцыентаў малекулярнай дыфузіі пры розных тэмпературах, унутранай дыфузіі ў порах адсарбентаў, дыфузіі ў вадкасцях, вывучэнне кінетыкі і дынамікі адсорбцыі.

4. Вызначэнне тэмператур кіпення і плаўлення, ціску пары, малекулярных мас, удзельнай паверхні і інш.

Газахраматаграфічны метад дазваляе вызначаць фізіка-хімічныя канстанты ў шырокім інтэрвале тэмператур пры выкарыстанні стандартнай і даступнай апаратуры, якая забяспечвае хуткасць вымярэнняў і магчымасць работы з неачышчанымі рэчывамі, таму што ў аптымальных умовах чыстае рэчыва выдзяляецца ў самім храматографе. Акрамя таго, газахраматаграфічны метад выкарыстоўваюць у вобласці малых канцэнтрацый, калі цяжка або немагчыма прама атрымаць даныя са статычных вымярэнняў ізатэрм і каларыметрычных вымярэнняў, а экстрапаляцыя да малых канцэнтрацый часта бывае ненадзейнай.

Газахраматаграфічныя сістэмы ў адпаведнасці з тыпам выкарыстоўваемых нерухомых фаз падзяляюць на газаадсарбцыйныя (нерухомая фаза — паверхнева-актыўны адсарбент) і газавадкасныя (нерухомая фаза — вадкасць, нанесеная ў выглядзе тонкай плёнкі на паверхню інертнага цвёрдага носьбіта).

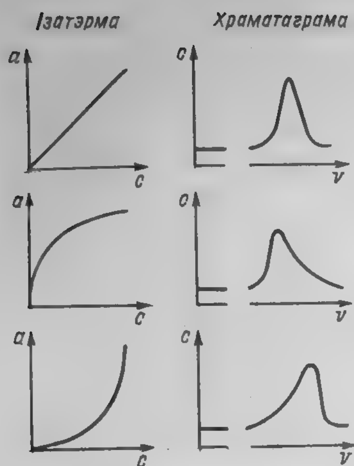
У газавадкасных сістэмах асноўным фактарам, што вызначае ўтрыманне кампанента ў калонцы, з'яўляецца энтальпія растварэння, а ў газа-адсарбцыйных сістэмах — энтальпія адсорбцыі. Фазавая раўнавага ў дадзеных сістэмах апісваецца ізатэрмай сорбцыі (адсорбцыі або растварэння). Для прыгатавання высокаэфектыўных калонак храматаграфічная сістэма павінна выбірацца з улікам патрабавання лінейнасці ізатэрм адсорбцыі. Выкарыстанне нелінейных ізатэрм, як паказана на рыс. 15.2.1, выклікае скажэнне формы пікаў, што прыводзіць да пагаршэння эфектыўнасці раздзялення.

У выпадку раздзялення лятучай сумесі рэчываў пробу ўводзяць у калонку ў парападобным або вадкім стане з дапамогай шпрыца ці спецыяльна дазіруючага ўстройства. Аб'ём пробы залежыць ад адчувальнасці дэтэктара і памераў калонкі. Для аналітычных мэт бяруць 0,01—10 мкл, для прэпаратыўных — 10^{-4} кг і больш.

Метадам газавай храматаграфіі можна раздзяляць рэчывы з тэмпературай кіпення аж да 673 К.

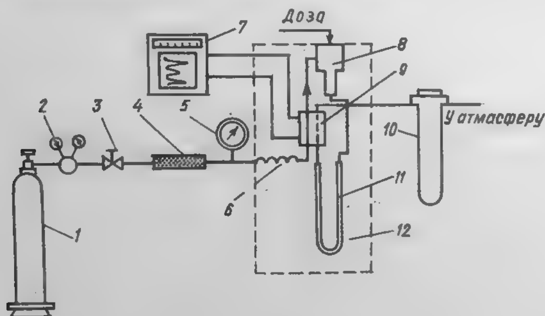
Газ, што выходзіць з храматаграфічнай калонкі, праходзіць праз дэтэктар, які бесперапынна вымярае канцэнтрацыю кампанентаў і пераўтварае яе ў электрычны сігнал. Апошні рэгіструецца самапісцам у выглядзе пікападобнай або ступеньчатай выхадной крывой.

На рыс. 15.2.2 прыведзена прынцыповая схема газавага храматографа з дэтэктарам па цеплаправоднасці *(ка-*



Рыс. 15.2.1. Залежнасць формы храматаграфічных пікаў ад выгляду ізатэрм адсорбцыі. Канцэнтрацыя кампанента:
a — у нерухомай фазе; *c* — у рухомай; *V* — аб'ём газу-носьбіта.

*тарометрам)** і самапісцам. Газ-носьбіт (гелій, вадарод) з балона высокага ціску праз рэдуктар і вентыль тонкай рэгуліроўкі пастунае ў асушальную трубку, напоўненую сарбентамі (напрыклад, сілікагелем) і малекулярнымі сітамі, з мэтай ачысткі ад пабочных газаў і пары, затым, мінуўшы манометр, праходзіць праз падагравальнік у ячэйку катарометра і вузел уводу пробы. Захапіўшы пробу аналізуемай сумесі ў выглядзе пары ці газу, што ўводзіцца ў калонку праз гумавую мембрану вузла ўводу пробы, газ-носьбіт накіроўваецца ў храматаграфічную калонку. Ка-



Рыс. 15.2.2. Тыповая схема лабараторнай газахраматаграфічнай устаноўкі:
1 — балон з газам-носьбітам; *2* — рэдуктар; *3* — вентыль тонкай рэгуліроўкі; *4* — асушальная трубка; *5* — манометр; *6* — падагравальнік; *7* — самапісец; *8* — вузел увода пробы; *9* — катарометр; *10* — рэометр; *11* — храматаграфічная калонка; *12* — тэрмастат.

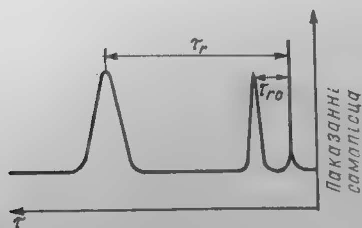
---

* Работа катарометра заснавана на параўнанні цеплаправоднасцей чыстага газу-носьбіта з аналізуемым кампанентам, прычым выхадны сігнал прапарцыянальны рознасці гэтых цеплаправоднасцей.

лонка і дэтэктар тэрмастаціруюцца паветраным або вадзяным тэрмастатам. Кампаненты аналізуемай сумесі, якія перамяшчаюцца па калонцы з патокам інертнага газу-носьбіта, у адпаведнасці з каэфіцыентамі размеркавання ці адсорбцыі селектыўна ўтрымліваюцца нерухомай фазай да таго часу, пакуль не ўтворацца асобныя зоны ў газе-носьбіце. Гэтыя зоны, што адпавядаюць асобным кампанентам, выносяцца з калонкі з патокам газу-носьбіта і рэгіструюцца катарометрам у выглядзе сігналаў, велічыня якіх прапарцыянальна канцэнтрацыі рэчыва ў патоку газу-носьбіта. Далей газ-носьбіт праз рэометр або іншы вымяральнік скорасці патоку накіроўваецца ў атмасферу. Храматаграма запісваецца на самапісцы.

Эфектыўнасць раздзялення ў газавай храматаграфіі залежыць ад скорасці міграцыі малекул даследуемага злучэння праз калонку і ад размеркавання кампанента паміж нерухомай і рухомай фазамі, г. зн. ад нахілу ізатэрмы або канстанты размеркавання. Колькасным выразам першай з'явы служыць час утрымлівання (час элюіравання) τ_r або ўтрымліваемы аб'ём V_r, другой з'явы — лік тэарэтычных талерак N (безразмерная велічыня) або вышыня, эквівалентная тэарэтычнай талерцы, H, мм. Акрамя таго, вялікая ўвага ўдзяляецца вывучэнню фактараў і з'яў, што непасрэдна ўздзейнічаюць на эфектыўнасць раздзялення. Гэта перш за ўсё размыванне храматаграфічных пікаў, якое выклікаецца нераўнаважнасцю размеркавання рэчыва паміж нерухомай і рухомай фазамі, дыфузіяй у газавай фазе і г. д.

Час утрымлівання τ_r кампанента, на працягу якога рэчыва праходзіць ад пачатку калонкі да моманту выхаду, з'яўляецца непасрэдна вымяраемай велічынёй. Калі паласа размываецца, то час утрымлівання вызначаюць ад моманту ўводу пробы да з'яўлення максімуму піка на храматаграме (рыс. 15.2.3). Для дакладнага вызначэння часу ўтрымлівання кампанента неабходна ўлічваць час



Рыс. 15.2.3. Храматаграма:
агульнага часу ўтрымлівання храматаграфіруемага рэчыва — τ_r; выпраўленага часу ўтрымлівання — $\tau_r(0)$.

утрымлівання $\tau_{r(0)}$ газу-носьбіта, які вызначаецца часам утрымлівання практычна неадсарбіраванага газу, напрыклад гелію, што дабаўляецца да газу-носьбіта, напрыклад да азоту. Тады

$$\tau'_r = \tau_r - \tau_{r(0)},$$

дзе τ'_r — выпраўлены час утрымлівання кампанента, ён павінен быць розным для розных кампанентаў.

Час утрымлівання ёсць функцыя даўжыні калонкі, скорасці патоку газу-носьбіта, сарбіруемасці і тэмпературы. Аднак часцей карыстаюцца ўтрымліваемым аб'ёмам V_r, які не залежыць ад скорасці газу-носьбіта і роўны аб'ёму газу-носьбіта, прапушчанага ад моманту ўводу пробы да з'яўлення максімуму піка на храматаграме. Утрымліваемыя аб'ёмы кампанента V_r і дабаўляемага неадсарбіруемага рэчыва $V_{r,0}$ вымяраюць на выхадзе з калонкі пры вызначаных тэмпературы і ціску; іх разлічваюць па формулах:

$$V_r = \alpha_s \tau_r; \quad V_{r,0} = \alpha_s \tau_{r,0},$$

дзе α_s — аб'ёмная скорасць газу-носьбіта, см^3/с; τ_r — час утрымлівання кампанента; $\tau_{r,0}$— час утрымлівання несарбіруемага рэчыва.

Выпраўлены ўтрымліваемы аб'ём

$$V'_r = \alpha_s \tau_r - \alpha_s \tau_{r,0} = V_r - V_{r,0}.$$

Пры вызначэнні сапраўднага аб'ёму ўтрымлівання неабходна ўвесці папраўку на сціскальнасць газу-носьбіта:

$$f = 1{,}5 \frac{(p/p_0)^2 - 1}{(p/p_0)^3 - 1},$$

дзе p — ціск газу-носьбіта на ўваходзе ў калонку; p_0 — ціск газу-носьбіта на выхадзе з калонкі. Сапраўдны ўтрымліваемы аб'ём

$$V_n = fV'_r.$$

Утрымліваемы аб'ём у пераліку на атмасферны ціск і рабочую тэмпературу называюць выпраўленым або ісцінным утрымліваемым аб'ёмам

$$V_{r\,(\text{ісц})} = fV'_r (p_0 T_{\text{кал}} 760 T_r),$$

дзе $T_{кал}$ — тэмпература калонкі; T_r — тэмпература, пры якой вымяраецца скорасць газу-носьбіта.

Дзяленнем ісціннага ўтрымліваемага аб'ёму на масу адсарбенту ці вадкай фазы ў калонцы атрымліваюць удзельны ўтрымліваемы аб'ём:

$$V = \frac{273 V_{r\,(\text{ісц})}}{T_{кал} g},$$

дзе g — маса адсарбента ці вадкай фазы ў калонцы.

Удзельны ўтрымліваемы аб'ём не залежыць ад тыпу выкарыстоўваемай апаратуры і таму яго часцей прымяняюць у колькасным аналізе.

У *газавадкаснай храматаграфіі* (ГВХ) пры добрай растваральнасці аналізуемых рэчываў удзельны ўтрымліваемы аб'ём V_g з'яўляецца абсалютнай велічынёй і ўяўляе сабой фізіка-хімічную канстанту, непасрэдна звязаную з каэфіцыентам размеркавання. У выпадку газаадсарбцыйнай храматаграфіі ўдзельны ўтрымліваемы аб'ём не з'яўляецца абсалютнай велічынёй, ён залежыць ад удзельнай паверхні адсарбенту.

У газаадсарбцыйнай храматаграфіі (ГАХ) абсалютны ўтрымліваемы аб'ём V_s з'яўляецца фізіка-хімічнай канстантай і ўяўляе сабой адносіны ўдзельнага ўтрымліваемага аб'ёму да ўдзельнай паверхні адсарбенту, м^2/г:

$$V_s = \frac{V_g}{S_{уд}}.$$

Велічыні V_g у газавадкаснай і V_s у газаадсарбцыйнай храматаграфіі могуць быць выкарыстаны для ідэнтыфікацыі кампанентаў у якасным аналізе і для фізіка-хімічных даследаванняў растваральнасці і адсорбцыі.

Колькаснай мерай дасягнутага раздзялення кампанентаў сумесі служыць адрозніванне R крывых утрымлівання для двух найбольш цяжка раздзяляемых злучэнняў. Адрозніванне $R_{1,2}$ вызначаюць з суадносін

$$R_{1,2} = 2(\tau_{r,2} - \tau_{r,1}) / (Y_{\tau,1} - Y_{\tau,2}),$$

дзе Y — шырыня храматаграфічнага піка або адлегласць паміж пунктамі перасячэння нулявой лініі датычнымі да храматаграфічнага піка, у пунктах перагібу (гл. рыс. 15.2.3). Шырыню піка (у мм) можна змераць непасрэдна на храматаграме, пры гэтым на ёй неабходна таксама вызначыць інтэрвалы ўтрымлівання і выкарыстаць іх за-

мест часу ўтрымлівання. Павелічэнне $R_{1,2}$ прыводзіць да паляпшэння раздзялення. Дамагчыся гэтага можна, павялічыўшы рознасць часу ўтрымлівання або панізіўшы тэмпературу калонкі, што заўжды суправаджаецца расшырэннем пікаў. Аднак рознасць часу ўтрымлівання прапарцыянальна даўжыні калонак, а размыванне зон — корню квадратнаму з даўжыні калонкі. Павелічэнне даўжыні калонкі прыводзіць да паляпшэння раздзялення.

Адным з асноўных параметраў, што характарызуюць размыванне пікаў, з'яўляецца лік тэарэтычных талерак N, які прапарцыянальны квадрату адносін часу ўтрымання да шырыні піка. Для разліку часцей выкарыстоўваюць суадносіны

$$N=16\left(\frac{\tau_r}{Y_\tau}\right)^2,$$

калі шырыня піка вымерана на ўзроўні нулявой лініі, або

$$N=5{,}545\left(\frac{\tau_r}{Y_{\tau,h/2}}\right)^2,$$

калі шырыня піка вымерана на яго паўвышыні.

Вышыня, эквівалентная тэарэтычнай талерцы (ВЭТТ), г. зн. даўжыня элементарнага ўчастка калонкі, на якой дасягаецца імгненны стан раўнавагі паміж канцэнтрацыяй рэчыва ў рухомай і нерухомай фазах, вызначаецца як

$$H=\frac{L}{N},$$

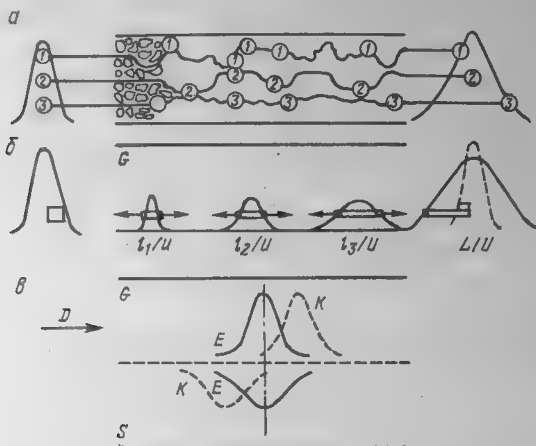
дзе H — ВЭТТ; L — даўжыня калонкі, см; N — лік тэарэтычных талерак.

Спрабуючы дамагчыся аптымальнага адрознення пікаў, ставім сабе дзве мэты: атрымаць мінімальнае размыванне пікаў, г. зн. максімальнае значэнне N, і мінімальнае значэнне H за магчыма кароткі час.

ВЭТТ залежыць ад скорасці патоку газу-носьбіта. Храматаграфічныя крывыя размываюцца ў выніку дыфузійных працэсаў. На рыс. 15.2.4 схематычна паказаны асноўныя тыпы дыфузійных працэсаў, што прыводзяць да размывання храматаграфічных зон. У тых выпадках, калі ўплыў асобных працэсаў на размыванне піка ўзаемна незалежны, залежнасць ВЭТТ ад скорасці газу-носьбіта выражаюць ураўненнем Ван-Дзеемцера

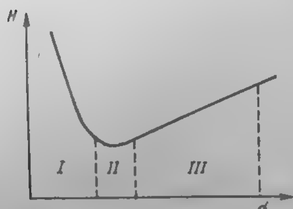
$$H = A + \frac{B}{\alpha} + C\alpha,$$

дзе α — скорасць патоку газу-носьбіта; A, B, C — каэфіцыенты.



Рыс. 15.2.4. Схема дыфузійных працэсаў у храматаграфіі:
а — віхравая дыфузія; *б* — дыфузія ў газавай фазе; *в* — міжфазны масаперанос; *D* — напрамак патоку газавай фазы; *E* — раўнаважны стан; *G* — газавая фаза; *K* — сапраўдная канцэнтрацыя; *l* — даўжыня калонкі па ардынаце; *L* — поўная даўжыня калонкі; *S* — нерухомая фаза; *1—3* — фракцыі аналізуемых злучэнняў.

Графік гэтай залежнасці прыведзены на рыс. 15.2.5. З яго вынікае, што існуе такая скорасць патоку, пры якой назіраецца найбольшая эфектыўнасць храматаграфічнай калонкі, г. зн. ВЭТТ пры гэтай скорасці мінімальная. У залежнасці ад скорасці патоку крывую Ван-Дзеемцера можна разбіць на тры ўчасткі. У вобласці малых скорасцей *II* член $C\alpha$ можна не ўлічваць, тады $H \approx B/\alpha$. У вобласці сярэдніх скорасцей *III* ВЭТТ не залежыць ад скорасці патоку; тут $H \approx \alpha$ (вобласць віхравай дыфузіі). У во-



Рыс. 15.2.5. Залежнасць вышыні тэарэтычнай талеркі ад скорасці патоку газу-носьбіта.

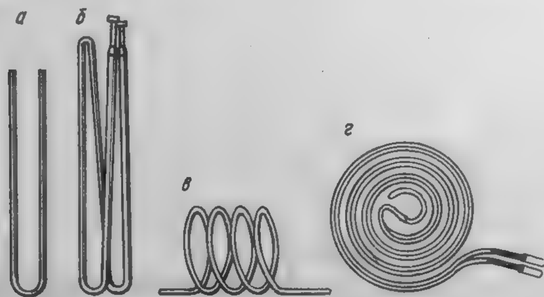
бласці вялікіх скорасцей I велічыня H лінейна залежыць ад α (вобласць дыфузіі за кошт канчатковасці кінетыкі сорбцыі). Каэфіцыенты A, B, C прыблізна вызначаюць графічна і больш дакладна — метадам найменшых квадратаў.

З улікам ролі знешняй дыфузіі залежнасць ВЭТТ ад скорасці газу-носьбіта можна выразіць наступным чынам:

$$H = A + \frac{B}{\alpha} + C\alpha + E\alpha^{n}.$$

Перавага ролі знешняй або ўнутранай дыфузіі ў размыванні храматаграфічнай паласы праяўляецца ў залежнасці ад прыроды адсарбенту і адсарбату, а таксама ад скорасці патоку газу-носьбіта. Так, пры вялікіх скорасцях і слаба сарбіруемых рэчывах асноўная роля ў размыванні належыць унутранай дыфузіі. Для моцна сарбіруемых рэчываў пры малых скорасцях патоку газу-носьбіта размыванне абумоўлена галоўным чынам знешняй дыфузіяй.

Храматаграфічная калонка — асноўная частка храматографа, у ёй і адбываецца раздзяленне сумесі. Калонкі падзяляюцца на насадачныя і капілярныя, іх можна вырабіць у большасці лабараторый са шкляных, стальных, поліэтыленавых, тэфлонавых і медных трубак. Форма калонак выбіраецца ў адпаведнасці з памерамі тэрмастата. Яны могуць быць прамымі, U-падобнымі або спіральнымі (рыс. 15.2.6). Дыяметр спіралі павінен быць прыблізна ў 20 разоў большым за дыяметр трубкі калонкі. У газаадсарбцыйнай храматаграфіі прымяняюць больш кароткія калонкі, чым у газавадкаснай. Дыяметр капілярных калонак, як правіла, роўны 0,1—0,3 мм, а даўжыня — 50—100 мм і больш.



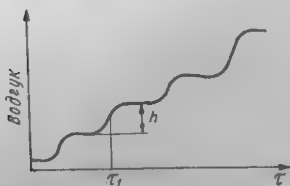
Рыс. 15.2.6. Храматаграфічныя калонкі:
а — шкляная U-падобная; *б* — металічная W-падобная; *в* — спіральная; *г* — плоская спіральная.

У газавай храматаграфіі вобласць рабочых тэмператур знаходзіцца звычайна ў дыяпазоне 273—673 К. Выбраная тэмпература павінна быць пастаяннай ($\pm 0,1°$), яна падтрымліваецца з дапамогай тэрмастатаў.

Храматаграфічны дэтэктар — прыбор, які пераўтварае вынікі раздзялення ў форму, зручную для рэгістрацыі самапісцам. Дэтэктар часта называюць першасным рэгіструючым прыборам. Другасным рэгіструючым прыборам з'яўляецца рэгістратар-самапісец, што запісвае сігнал. Калі храматаграфічнае раздзяленне праведзена правільна (г. зн. рэчывы раздзяляюцца), то ў дэтэктар уваходзяць бінарная сумесь, газ-носьбіт і рэчыва.

Дэтэктары падзяляюць на *інтэгральныя* і *дыферэнцыяльныя*. Інтэгральны дэтэктар вымярае сумарную колькасць злучэнняў, што вылучаюцца ў працэсе аналізу. Сумарная колькасць прапарцыянальна зыходнай колькасці рэчыва, што прайшло праз дэтэктар. Пры гэтым атрымліваюць інтэгральную крывую ступеньчатай формы, прыведзеную на рыс. 15.2.7. Дыферэнцыяльны дэтэктар дае непасрэдны водгук на кампанент, які праходзіць праз дэтэктар. Дыферэнцыяльная храматаграма складаецца з пікаў, падобных на гаусавы крывыя (гл. рыс. 15.2.3). Храматаграмы абодвух тыпаў можна апрацаваць якасна і колькасна. У інтэгральных храматаграмах мерай колькасці кампанента служыць вышыня аднаго шагу крывой, у дыферэнцыяльных — плошча пад крывой элюіравання (абмежаваная нулявой лініяй). Вышыня і плошча прапарцыянальны колькасці кампанента.

Дыферэнцыяльныя дэтэктары падзяляюць на канцэнтрацыйныя і патокавыя, першыя рэгіструюць канцэнтрацыю, другія — здабытак канцэнтрацыі на скорасць, г. зн. паток рэчыва. Да канцэнтрацыйных належаць катарометр, газавыя вагі, дэтэктар па іанізацыі β-выпрамяненнем, іх паказчыкі залежаць ад скорасці патоку. Да патокавых адносяцца тэрмахімічны, *полымна-іанізацыйны* і іншыя дэтэктары, паказчыкі якіх не залежаць ад скорасці патоку.



Рыс. 15.2.7. Інтэгральная храматаграма:
τ_1 — час утрымлівання; h — вышыня шагу.

Прынцып дзеяння храматаграфічных дэтэктараў можа быць самым розным, таму іх цяжка параўноўваць. Аднак існуе некалькі агульных крытэрыяў — селектыўнасць, адчувальнасць, рэакцыя, шум, ніжняя мяжа дэтэктыравання (найменшая дэтэктуемая колькасць) і лінейнасць водгуку. Для колькаснай работы амаль кожны дэтэктар патрабуе каліброўкі, неабходнай, каб вызначыць папраўчныя каэфіцыенты.

Найбольш распаўсюджанымі дыферэнцыяльнымі дэтэктарамі з'яўляюцца:

1. *Катарометр* (дэтэктар па цеплаправоднасці). Заснаваны на тым, што нагрэтае цела губляе цеплату са скорасцю, якая залежыць ад саставу навакольнага газу. Таму скорасць цеплааддачы можа быць выкарыстана для вызначэння саставу газу.

2. *Дэтэктар па цеплаце згарання* (тэрмахімічны). Заснаваны на вымярэнні цеплавога эфекту пры згаранні кампанентаў аналізуемай пробы ў прысутнасці каталізатара. Каталізатарам служыць плацінавае драцяное супраціўленне, якое з'яўляецца адначасова і адчувальным элементам дэтэктара.

3. *Полымна-іанізацыйны дэтэктар.* Заснаваны на іанізацыі малекул аналізуемых арганічных злучэнняў у вадародным полымі і далейшым вымярэнні іоннага току. Рэагуе практычна на ўсе злучэнні. Сігнал дэтэктара прама прапарцыянальны колькасці аналізуемага рэчыва, што паступае ў яго ў адзінку часу.

4. *Дэтэктар па шчыльнасці газаў* (вагі Марціна, дэнсітамер ці шчыльнамер). Заснаваны на адрозненні шчыльнасцей газу-носьбіта і кампанентаў аналізуемай сумесі. Мае шэраг пераваг; узор рэчыва не датыкаецца да награваемых элементаў; пры такім спосабе дэтэктавання ўзор рэчыва не разбураецца, што дазваляе аналізаваць каразійна-актыўныя рэчывы; у якасці газаў-носьбітаў могуць выкарыстоўвацца N_2O, Ar, CO_2.

5. *Геліевы дэтэктар.* Распрацаваны для ультрамікрааналізу газаў. Пад уздзеяннем трытыевай крыніцы β-выпраменьвання і высокага градыента электрычнага поля (больш за 2000 В/см) гелій, што выкарыстоўваецца ў якасці газу-носьбіта, пераходзіць у метастабільны стан з пэўным іанізацыйным патэнцыялам. Усе злучэнні з больш нізкім патэнцыялам іанізацыі пры гэтым іанізуюцца і даюць дадатны сігнал. Геліевы дэтэктар дае водгук на ўсе газы за выключэннем неону. Гэты дэтэктар зручны для аналізу следавых прымесей у высока ачышчаных

этылене, кіслародзе, вадародзе, аргоне, дыаксідзе вугляроду і г. д.

Акрамя асноўных тыпаў, маецца шэраг селектыўных дэтэктараў спецыяльнага прызначэння: *полымна-эмісійныя, мас-спектраметрычныя, каталітычныя*, у якіх вымяраюцца дыэлектрычная пранікальнасць, паглынанне святла як у УФ, так і ў ІЧ абласцях.

Храматаграмы рэгіструюць самапішучыя патэнцыяметры, якія даюць запіс водгуку дэтэктара як функцыі часу. У газавай храматаграфіі можна прымяняць толькі тыя самапісцы, якія адпавядаюць пэўным патрабаванням: высокая скорасць рэгістрацыі (≈ 1 с на ўсю шкалу адхілення), аднаўляемае адхіленне пяра пры падачы аднаго і таго ж напружання, лінейная залежнасць па ўсёй шкале, высокая адчувальнасць (адхіленне пяра пры нязначнай змене патэнцыялу).

Асноўны недахоп самапісцаў — абмежаваная лінейная вобласць (меншая, чым у большасці дэтэктараў, прымяняемых у газавай храматаграфіі). Самапісцы могуць рэгістраваць канцэнтрацыі, значэнні якіх ляжаць у межах двух парадкаў, у той час як лінейная вобласць водгуку полымна-іанізацыйнага дэтэктара ўтрая большая. Менавіта па гэтай прычыне шмат увагі ўдзялялася распрацоўцы метадаў рэгістрацыі сігналаў дэтэктараў без прымянення пераключэння дыяпазонаў. Да прыбораў такога тыпу належаць, у прыватнасці, лічбавыя інтэгратары.

У газавадкаснай храматаграфіі *цвёрдыя носьбіты* вадкай нерухомай фазы павінны быць хімічна інертнымі, каталітычна неактыўнымі, механічна трывалымі, тэрмастабільнымі і не валодаць адсарбцыйнай актыўнасцю. Цвёрдымі носьбітамі вадкай нерухомай фазы служаць грануляваныя матэрыялы з высокай порыстасцю (сярэдні дыяметр пор 1—0,1 мкм) і малой удзельнай паверхняй — каля 1—7 $м^2/г$. Шчыльнасць такіх матэрыялаў звычайна складае 2—2,4 г/мл. Істотнай характарыстыкай носьбіта з'яўляецца аб'ём яго пор; у добрага носьбіта ён ≈ 1 мл/г. Акрамя таго, для носьбіта з'яўляецца важным сярэдні дыяметр яго часціц d_p і размеркаванне часціц па памерах; шырокае размеркаванне часціц па памерах заўжды выклікае зніжэнне эфектыўнасці калонак. Аптымальныя памеры часціц носьбіта 100—200 мкм. Для падаўлення адсарбцыйнай актыўнасці цвёрды носьбіт падвяргаюць хімічнаму мадыфікаванню, якое заключаецца ў замене паверхневых груп на арганічныя функцыянальныя групы з меншай адсарбцыйнай актыўнасцю. Найбольш распаўсюджаная

мадыфікацыя — сіланізацыя, апрацоўка носьбіта трыметылхлорсіланам, гексаметылдысілазанам і інш. Амаль усе гатовыя носьбіты з'яўляюцца хімічна мадыфікаванымі (выкарыстаны мадыфікатар звычайна ўказаны).

У газаадсарбцыйнай храматаграфіі ў якасці паглынальнікаў выкарыстоўваюць такія адсарбенты, як порыстыя крышталі — цэаліты, шэраг танкапорыстых аморфных адсарбентаў (сілікагелі, алюмагелі, актыўныя вугалі і палімеры). Тыпы сарбентаў: 1) няпорыстыя адсарбенты; 2) аднародна-порыстыя адсарбенты (памеры ўсіх пор блізкія); 3) танкапорыстыя адсарбенты (памеры пор меншыя за 0,5 нм); 4) неаднародна-порыстыя адсарбенты.

Згодна з характарам міжмалекулярнага ўзаемадзеяння адсарбент — адсарбат, сарбенты падзяляюцца на палярныя і непалярныя, спецыфічныя і неспецыфічныя. Да непалярных неспецыфічных сарбентаў адносяцца актываваныя вугалі розных марак, графітаваныя сажы, тэфлон; да палярных спецыфічных — сілікагелі, алюмагелі. Да аднародна-порыстых адсарбентаў належаць малекулярныя сіты (цэаліты), селектыўнае дзеянне якіх заснавана на памеры пор: малекулы з дыяметрам, меншым за шырыню поры, утрымліваюцца адсарбентам; калі ж дыяметр малекул перавышае шырыню поры, паглынанне адсарбентам не адбываецца. Характарыстыка малекулярных сіт прыведзена ў табл. 15.1. Недахопам цэалітаў як адсарбентаў для газавай храматаграфіі з'яўляецца іх высокая гіграскапічнасць. Цэаліты тыпу NaA адсарбіруюць CH_4, C_2H_4, C_3H_6, H_2O, NH_3, CO_2, але не адсарбіруюць C_3H_8 і вышэйшыя вуглевадароды. Найбольш шырока прымяняюць малекулярныя сіты для раздзялення перманентных газаў O_2, N_2, H_2, CO.

Табл. 15.1. **Характарыстыка малекулярных сіт**

Тып сіта		Формула	Размер пор, нм	Удзельная паверхня, $м^2/г$
класіфікацыя СНД	класіфікацыя ЗША			
NaA	4A	$mNa_2OnAl_2O_3pSiO_2$*	0,4	800
CaA	5A	$0{,}7CaO0{,}3Na_2OAl_2O_32SiO_2$	0,5	750—800
CaX	10X	$0{,}66CaO0{,}3Na_2OAl_2O_32{,}95SiO_2$	0,8	1030
NaX	13X	$mNa_2OnAl_2O_3rSiO_2$	0,9—1,0	1030

* Каэфіцыенты *m* і *n* мяняюцца ад 0,84 да 1,00, *p* — ад 1,83 да 2,12 і *r* — ад 2,20 да 3,49.

Акрамя таго, у газаадсарбцыйнай храматаграфіі ў якасці адсарбентаў выкарыстоўваюць порыстае шкло, якое атрымліваюць здрабненнем натрыйборсілікатнага шкла, з удзельнай паверхняй $10^4 — 5 \cdot 10^5$ м²/кг, аэрасілы (сінтэтычны няпорысты высокадысперсны дыаксід крэмнію з удзельнай паверхняй да соцень м²/кг), каалін, пемзу, кварц і іншыя прыродныя мінералы.

Адсарбенты для ГАХ таксама мадыфікуюць з мэтай падаўлення іх каталітычнай актыўнасці і выраўноўвання ізатэрмы адсорбцыі. У выніку найбольш актыўныя цэнтры адсарбентаў тыпу алюмасілікатаў паралізуюцца адсорбцыяй ці хемасорбцыяй пабочнага рэчыва — мадыфікатара.

Храматографы бываюць розных тыпаў. Простыя храматографы разлічаны на правядзенне аднатыпнага аналізу і складаюцца з аднаго дэтэктара, тэрмастата з калонкай і двух блокаў кіравання тэмпературай і дэтэктарам. Іх адчувальнасць каля 1 %.

Універсальныя газавыя храматографы маюць тэрмастат вялікага аб'ёму, два адначасова працуючых дэтэктары — полымна-іанізацыйны і катарометр. Яны дазваляюць рашаць складаныя задачы.

Храматографы даследчага тыпу адрозніваюцца ад папярэдніх вялікім наборам аналітычных магчымасцей: маюць некалькі дэтэктараў, якія працуюць адначасова; забяспечаны living калонкамі (аналітычнымі, капілярнымі, мікранабіўнымі, прэпаратыўнымі); увод пробы магчымы ў вадкім і цвёрдым станах; прадугледжваюць ізатэрмічны рэжым і рэжым праграміравання тэмпературы.

Прамысловыя храматографы бываюць двух тыпаў: аўтаматычныя, выбуховабяспечныя — для кантролю вытворчага працэсу; і прэпаратыўныя — для атрымання чыстых рэчываў.

Якасны газахраматаграфічны аналіз прадугледжвае расшыфроўку храматаграм, г. зн. ідэнтыфікацыю пікаў на храматаграме, якія адпавядаюць аналізуемым кампанентам па характарыстыках утрымлівання (час утрымлівання, утрымліваемы аб'ём, адносны ўтрымліваемы аб'ём, індэксы ўтрымлівання і г. д.).

Велічыню адноснага ўтрымлівання вызначаюць як адносіны ўтрымліваемых аб'ёмаў кампанента і рэчыва, прынятага ў якасці эталона. Адноснае ўтрымліванне не залежыць ад даўжыні калонкі і скорасці патоку, але залежыць ад тэмпературы калонкі і прыроды нерухомай фазы. Атры-

маныя велічыні параўноўваюць з таблічнымі данымі (гл. дадатак).

Разам з адносным утрымліваемым аб'ёмам для расшыфроўкі храматаграм многакампанентных сістэм выкарыстоўваюць індэкс утрымлівання, прапанаваны Ковачам. Індэкс утрымлівання з'яўляецца больш аднаўляемай характарыстыкай, яго разлічваюць па формуле

$$J = 100 \frac{\lg V_x - \lg V_z}{\lg V_{z+1} - \lg V_z} + 100z,$$

дзе V_x — утрымліваемы аб'ём вызначаемага рэчыва; V_z і V_{z+1}— утрымліваемыя аб'ёмы нармальных алканаў з лікам атамаў вугляроду ў малекуле, роўным z і $z+1$, прычым $V_z \leqslant V_x \leqslant V_{z+1}$.

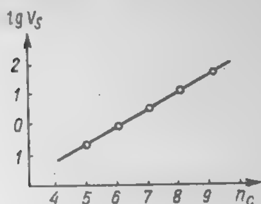
Звесткі аб структуры невядомага рэчыва можна атрымаць пры параўнанні велічыні ΔJ (рознасць індэксаў утрымлівання гэтага рэчыва на палярнай і непалярнай нерухомых фазах) з таблічнымі велічынямі ΔJ, вызначанымі для вялікага ліку аліфатычных, аліцыклічных і араматычных злучэнняў.

У некаторых выпадках кампанент невядомай сумесі не можа быць атрыманы ў чыстым выглядзе для непасрэднага параўнання ўтрымліваемых аб'ёмаў ці адносных утрыманняў. Пры наяўнасці двух ці большага ліку членаў таго ж гамалагічнага рада ўтрымліваемы аб'ём можна знайсці графічным шляхам. Для дадзенай нерухомай фазы пры пэўнай тэмпературы графік залежнасці лагарыфма ўдзельнага ўтрымліваемага аб'ёму ад ліку вугляродных атамаў у кожным члене гамалагічнага рада ўяўляе практычна прамую лінію. Для адсарбентаў з аднароднай паверхняй можна выкарыстаць утрымліваемыя аб'ёмы V_s, аднесеныя да адзінкі паверхні (рыс. 15.2.8).

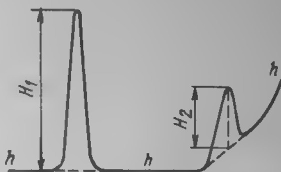
У мэтах ідэнтыфікацыі кампанентаў сумесі прымяняюць таксама метады інфрачырвонай спектраскапіі, або мас-спектраскапіі. Пры гэтым кампаненты сумесі ўлоўліваюць каля выхаду з калонкі і здымаюць іх індывідуальныя характарыстыкі.

Колькасны газахраматаграфічны аналіз прадугледжвае вызначэнне саставу многакампанентнай сумесі або ўтрымлівання ў ёй аднаго ці некалькіх кампанентаў, а таксама агульнага ўтрымлівання астатніх рэчываў. Для колькаснай ацэнкі храматаграм можна выкарыстаць вышыню або плошчу пікаў. Аднак у крывых залежнасці вышыні

піка ад колькасці рэчыва лінейны ўчастак меншы, чым у крывой плошчы піка той самай залежнасці. Вышыню піка вымяраюць па перпендыкуляры ад нулявой лініі да максімуму піка (рыс. 15.2.9) незалежна ад дрэйфу нулявой лініі.



Рыс. 15.2.8. Залежнасць $\lg V_s$ н-алканаў на графітаванай тэрмічнай сажы пры 423 K ад ліку атамаў вугляроду n_C.



Рыс. 15.2.9. Вымярэнне вышыні піка:

H_1, H_2 — вымераная вышыня; h — нулявая лінія.

На практыцы для ацэнкі вынікаў раздзялення выкарыстоўваюць плошчы пікаў. Плошчу піка вызначаюць планіметрам, выразаннем піка на стужцы, узважваннем піка, пераведзенага на кальку, або выразаннем і ўзважваннем; прыблізным разлікам плошчы піка як плошчы роўнастаронняга трохвугольніка (памнажэнне вышыні піка на шырыню, вымераную на сярэдзіне вышыні, рыс. 15.2.10) і інш.

Для разліку храматаграм прымяняюць метады знешняй каліброўкі, унутранага стандарта (метад меткі), унутранай нармалізацыі.

На практыцы найбольш часта прымяняецца метад унутранай нармалізацыі. Ён заснаваны на меркаванні, што паказчыкі дэтэктара лінейныя і, такім чынам, плошчы ўсіх пікаў, памножаныя на адпаведныя калібровачныя канстанты, даюць у суме 100 %. Доля плошчы кожнага піка адпавядае ўтрымліванню кампанента. Калі ўвесці дапушчэнне, што кампаненты сумесі, узятыя ў аднолькавых колькасцях, даюць адну і тую ж плошчу піка, г. зн. што дэтэктар аднолькава адчувальны ў адносінах да кожнага з раздзяляемых кампанентаў сумесі, то разлік праводзяць па формуле

$$x_i = \frac{S_i}{\sum_{i=1}^{n} S_i} \cdot 100\ \%,$$

дзе x_i — працэнтнае ўтрымліванне i-га кампанента; S_i — плошча піка i-га кампанента; $\sum_{i=1}^{n} S_i$ — сума плошчаў усіх n пікаў храматаграмы.

Калі ж адчувальнасць дэтэктара розная ў адносінах да розных кампанентаў аналізуемай сумесі, то ў формулу для разліку ўводзяць папраўчны каэфіцыент k_i:

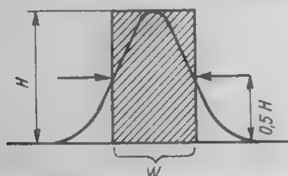
$$k_i = \frac{S_{мqx}}{S_{xqм}},$$

дзе $S_м$ і S_x — плошчы пікаў рэчыва меткі і даследуемага рэчыва ў штучнай сумесі.

У выніку разлік праводзяць па формуле

$$x_i = \left[S_i k_i / \sum_{i=1}^{n} S_i k_i \right] \cdot 100\,\%.$$

Прыклад. Пры храматаграфічным аналізе паветраных проб на калонках, запоўненых малекулярнымі сітамі-цэалітамі тыпу NaX і CaX, азот і кісларод добра раздзяляюцца і рэгіструюцца дэтэктарам на дыяграмнай стужцы ў выглядзе асобных пікаў (рыс. 15.2.11). Выразнасць



Рыс. 15.2.10. Вымярэнне плошчы храматаграфічнага піка шляхам звядзення плошчы трохвугольніка да плошчы прамавугольніка (гл. заштрыхаваную вобласць): H — вышыня трохвугольніка (і прамавугольніка); W — шырыня прамавугольніка.

Рыс. 15.2.11. Аналіз паветра на малекулярных сітах NaX пры розных скорасцях дыяграмнай ленты (газ-носьбіт — гелій): *а* — 2400 мм/ч; *б* — 24 км/ч.

раздзялення кіслароду і азоту абумоўлівае даволі высокую дакладнасць вынікаў колькаснага аналізу. У сувязі з блізкай палярызуемасцю малекул кіслароду і аргону гэтыя газы ва ўказаных умовах не раздзяляюцца (на храматаграме адзін пік), а ўсе іншыя кампаненты з-за канцэнтрацыі не рэгіструюцца.

15.3. ПАПЯРОВАЯ ХРАМАТАГРАФІЯ

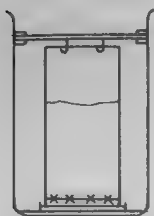
Метад папяровай храматаграфіі (ПХ) быў адкрыты А. Марцінам і Р. Сінджам у 1944 г. і ўпершыню выкарыстаны для аналізу сумесей амінакіслот. Храматаграфія на паперы (і роднасная ёй танкаслойная храматаграфія) адрозніваецца вялікай адчувальнасцю, хуткасцю раздзялення, прастатой абсталявання, даступнасцю рэактываў.

Метад ПХ заснаваны на размеркавальным прынцыпе раздзялення рэчываў, якія валодаюць рознай растваральнасцю. Раздзяленне сумесі рэчываў праводзіцца на храматаграфічнай хімічна- і адсарбцыйна-нейтральнай паперы, якая забяспечвае пэўную скорасць руху растваральніка. Асаблівасць храматаграфічнай паперы заключаецца ў тым, што нанесеная на яе вадкасць перамяшчаецца па капілярах, утвораных валокнамі паперы пад дзеяннем капілярных сіл. На практыцы лепшымі аказаліся гатункі паперы, выпускаемыя фірмамі Whatman (Балстон, Вялікабрытанія), Schleicher und Schiil Macherey-Nagel und Ederol (ФРГ), а таксама папера маркі «Фільтрак» і «Ленінградская папера» (СНД).

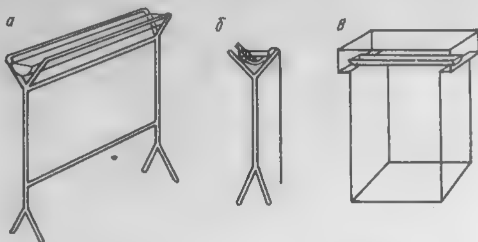
Вадкія фазы для храматаграфіі павінны задавальняць наступным асноўным патрабаванням: 1) вадкасці не павінны змешвацца адна з другой; 2) нерухомай фазай павінен быць выбраны растваральнік, у якім кампаненты сумесі, што раздзяляецца, маюць меншую растваральнасць, чым у растваральніку рухомай фазы; 3) растваральнасць і, такім чынам, каэфіцыент размеркавання кампанентаў сумесі, якая храматаграфуецца, павінны быць рознымі для выбранай пары растваральнікаў, інакш раздзяленне сумесі рэчываў не адбудзецца; 4) састаў растваральніка ў працэсе храматаграфіравання не павінен змяняцца, такім чынам, працэс трэба праводзіць у герметычнай камеры; 5) паколькі ў ПХ амаль заўжды маюць справу з размеркавальным прынцыпам храматаграфіі (г. зн. з вадкасна-вадкаснай храматаграфіяй), то выкарыстоўваемыя растваральнікі неабходна насычаць вадой, папера таксама павінна быць дастаткова вільготнай.

Апаратура для ПХ уключае храматаграфічныя камеры або сасуды, стойкі з латкамі, піпеткі для нанясення проб, прылады для сушкі, пульверызатары, сасуды для элюента, лямпы для апраменьвання храматаграм і інш. Храматаграфічныя камеры значна адрозніваюцца па форме і памерах, і гэта ў вялікай ступені залежыць ад характару працэсу храматаграфавання (узыходнае, зыходнае, кругавое,

двухмернае, прэпаратыўнае). На рыс. 15.3.1 прыведзена камера для ўзыходнай храматаграфіі, на рыс. 15.3.2 — апаратура для зыходнай папяровай храматаграфіі.

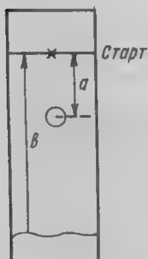


Рыс. 15.3.1. Камера для ўзыходнай ПХ з лістом храматаграфічнай паперы, падвешанай на шкляной палачцы, канцы якой замацаваны кавалачкамі жорсткай гумавай трубкі.



Рыс. 15.3.2. Апаратура для зыходнай ПХ:
а — стойка з латком; *б* — прылада для зыходнай храматаграфіі ў сабраным выглядзе; *в* — стандартная камера з латком.

Аналіз метадам узыходнай ПХ праводзяць наступным чынам. На адлегласці 2—10 см ад краю палоскі фільтравальнай паперы (рыс. 15.3.3) адзначаюць алоўкам стартавую лінію, на якую наносяць раствор рэчываў, што раздзяляюцца. Пляму падсушваюць і змяшчаюць палоску ў храматаграфічную камеру (гл. рыс. 15.3.1), апускаючы супрацьлеглым ад плямы канцом у растваральнік. Пад дзеяннем капілярных сіл растваральнік паднімаецца наверх па паперы. Калі фронт растваральніка дасягае патрабуемага ўзроўню, храматаграму вынімаюць, даюць растваральніку выпарыцца, потым праводзяць выяўленне плям размеркаваных рэчываў шляхам апырсквання палоскі рэагентам з дапамогай пульверызатара і далейшага яе апраменьвання ультрафіялетавай лямпай. Для праяўлення плям можна выкарыстаць рэактывы, якія даюць з аналізуемымі рэчывамі афарбаваныя злучэнні, і іншыя метады. Атрымліваюць храматаграму ў такім выглядзе, як паказана на рыс. 15.3.3.



Рыс. 15.3.3. Схема гатовай папяровай храматаграмы.

Адлегласць паміж плямай і стартавай лініяй залежыць ад прыроды растваральніка, працягласці элюіравання, ступені насычанасці атмасферы камеры парамі растваральніка, вільготнасці паперы ці атмасферы камеры, тыпу паперы, тэмпературы, але галоўным чынам ад прыроды рэчыва. Гэта адлегласць з'яўляецца тыповай характарыстыкай пэўнага рэчыва для зададзеных умоў. З мэтай ідэнтыфікацыі рэчываў у ПХ выкарыстоўваюць адносную велічыню — R_f, вызначаемую як адносіны адлегласці a (ад стартавай лініі да плямы) да адлегласці b (ад стартавай лініі да фронту растваральніка):

$$R_f = \frac{a}{b}.$$

У неарганічнай хіміі ПХ часцей за ўсё выкарыстоўваюць для колькаснага мікрааналізу сумесей іонаў, выдзялення з сумесей пэўных іонаў і іх ідэнтыфікацыі, а таксама для даследавання і атрымання комплексных неарганічных злучэнняў. Неарганічныя злучэнні найбольш часта аналізуюць метадам размеркавальнай храматаграфіі на ненасычанай паперы, прычым ролю нерухомай фазы выконвае вада; асноўным кампанентам рухомай фазы часцей служыць арганічны растваральнік, які ўтрымлівае ў саставе палярнай групы азот ці кісларод.

Метады выяўлення іонаў можна падзяліць на хімічныя і фізічныя. Для іх хімічнага выяўлення выкарыстоўваюць высокаадчувальныя арганічныя рэагенты. З фізічных спосабаў найбольш адчувальныя радыёметрычныя, якія перш за ўсё прымяняюць пры аналізе радыёізатопаў. Для вызначэння становішча іонаў можна выкарыстаць, напрыклад, нізка- або высокачастотную кандуктаметрыю, палярографію і інш. Найбольш часта ўжываецца фотаметрыя выяўленых афарбаваных плям у адбітым або праходзячым святле.

Дакладнасць вызначэння ўтрымлівання іонаў павышаецца, калі гэтыя іоны экстрагуюць з храматаграмы і элюат аналізуюць зручным і адчувальным метадам, напрыклад каларыметрычным або метадам атамна-адсарбцыйнай спектраскапіі.

Прывядзём прыклады раздзялення некаторых іонаў па М. Гейтманек.

Шчолачныя металы. Іоны Li^+, Na^+ і K^+ можна выразна раздзяліць на неапрацаванай паперы ў выглядзе хларыдаў, выкарыстаўшы ўзыходнае элюіраванне метылавым спіртам (R_f K — 0,22; Na — 0,44; Li —

0,72) або сумессю этанолу з вадой (9:1); іоны калію, рубідыю і цэзію можна аддзяліць адзін ад аднаго пры элюіраванні фенолам, насычаным 20%-й салянай кіслатой.

Для раздзялення шчолачных металаў выкарыстоўваюць узыходную храматаграфію на палосцы паперы, прапітанай фосфамалібдатам амонію. Спачатку пробу элюіруюць 0,1 М растворам азотнай кіслаты і 0,2 М растворам нітрату амонію. Пры гэтым іоны цэзію і рубідыю (R_f 0 і 0,6) аддзяляюць ад іонаў калію (R_f 0,27) і сумесі іонаў натрыю і літыю (R_f 0,73 і 0,78). Далей разразаюць палоску на тры часткі, на сярэдняй частцы выяўляюць іоны калію. Ніжнюю частку паўторна храматаграфуюць у сумесі 0,2 М раствору азотнай кіслаты і 3,5 М раствору нітрату амонію, каб аддзяліць іоны цэзію (R_f 0,1) ад іонаў рубідыю (R_f 0,6). Верхнюю частку паўторна храматаграфуюць 96%-м этанолам для аддзялення іонаў натрыю ад іонаў літыю.

Шчолачныя металы выяўляюць, напрыклад, з дапамогай віалуравай кіслаты ці нітрату серабра, калі яны былі раздзелены ў форме хларыдаў, нітратаў. Віалуравую кіслату выкарыстоўваюць у выглядзе 0,1 %-га раствору; пасля апырсквання храматаграму награваюць пры 333 К. Пры гэтым плямы натрыю і калію афарбоўваюцца ў фіялетавы колер, плямы літыю — у чырвона-фіялетавы. Гэты рэагент афарбоўвае таксама плямы іншых металаў. Выяўленне з дапамогай нітрату серабра носіць ускосны характар, утвараемы хларыд серабра цямнее пры асвятленні.

Шчолачназямельныя металы. Іоны Mg^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+} і Ba^{2+} можна раздзяліць метадам кругавой храматаграфіі на ненасычанай паперы пры элюіраванні сумессю метанолу і этанолу (1:1) і выявіць, напрыклад, з дапамогай віалуравай кіслаты або 8-оксіхіналіну.

Сумесь нікелю, кобальту, медзі. Іх удаецца раздзяліць на ненасычанай паперы пры элюіраванні сумесямі растваральнікаў на аснове кетону ці тэтрагідрафурану з дабаўкай салянай кіслаты. Рухомасць узрастае з павелічэннем стабільнасці хлоракомплексаў у наступнай паслядоўнасці: Ni < Co < Cu; нікель звычайна застаецца каля стартавай лініі. Прыклады эфектыўных растваральных сістэм: ацэтон — 6 М HCl (19:1); ацэтон — *н*-бутанол — HCl (канц.) — ацэтылацэтон (28:15:6:1). Выяўленне праводзяць апырскваннем 0,5 %-м растворам рубеанавага вадароду ў этаноле, пасля чаго храматаграму вытрымліваюць у парах аміяку. Плямы нікелю афарбоўваюцца ў сіні колер, кобальту — у жоўта-карычневы, медзі — у аліўкава-зялёны. Гэты спосаб прыгодны і для калькаснага вызначэння, напрыклад, кобальту ў сплавах.

Табл. 15.2. **Значэнні R_f галагенід-іонаў**

Аніён	Сістэма растваральнікаў			
	ацэтон — вада (4:1)	пірыдзін — вада (9:1)	ацэтон — пірыдзін — вада (4:2:1)	1 М KNO_3
Фтарыд	0,25	0,0	0,0	0,66
Хларыд	0,50	0,23	0,20	0,43
Брамід	0,61	0,47	0,36	0,12
Ёдыд	0,77	0,72	0,69	—

Ніобій і тантал. Раздзяляюць іх на ненасычанай паперы ў выглядзе фтарыдаў у адной з двух сістэм: дыэтылкетон, насычаны водным 2,2 М растворам плавіковай кіслаты, 2 М раствор азотнай кіслаты

(R_f:Nb — 0,55; Ta — 1,0) або сумесь 100 мл метылізабутылкетону з 3 мл 40%-й плавіковай кіслаты (R_f:Nb — 0,1; Ta — 0,87). Раздзяленне ў другой сістэме выкарыстоўваюць для колькаснага вызначэння абодвух элементаў у сталі; спачатку хімічна выдзяляюць гэтыя элементы ў выглядзе аксідаў, якія потым пераводзяць у фтарыды і раздзяляюць храматаграфічна. Выявіць і колькасна вызначыць гэтыя элементы магчыма, напрыклад, з дапамогай 8-оксіхіналіну.

Рэдказямельныя металы. Раздзяляюць на паперы, насычанай іонаабменнікамі ці нітратам амонію. На моцнакіслай катыёнаабменнай паперы маркі *Sa*-2 можна раздзяліць La, Ce і Nd метадам цэнтрыфужнай кругавой храматаграфіі, выкарыстаўшы для элюіравання 0,4 *М* раствор глікаляту (pH=3,76). Сумесь Ce, Pr, Nd, Sm і Gd раздзяляюць на аніёнаабменнай паперы Ватман маркі DE=20 у 0,15 *М* растворы азотнай кіслаты ў 99%-м метаноле (R_f: Ce — 0,06; Pr — 0,12; Nd — 0,21; Sm — 0,40; Gd — 0,60). Для раздзялення 10 рэдказямельных элементаў і ітрыю выкарыстоўваюць паперу, насычаную 10 %-м растворам нітрату амонію. Пробу элюіруюць сумессю ацэтону і эфіру (1:1) з дабаўкамі раданіду амонію і салянай кіслаты, а выяўляюць апырскваннем насычаным растворам алізарыну ў 90%-м спірце. Парадак размяшчэння плям элементаў адпавядае парадку ўзрастання іх атамных мас. Значэнні R_f павялічваюцца ў радзе La (0,08); Ce (0,11); Pr (0,16); Nd (0,20); Sm (0,31); Gd (0,44); Y (0,49); Dy (0,50); Er (0,56); Yb (0,59); Tm (0,90).

Торый, уран, лантан. Раздзяляюць на паперы, насычанай тры-*н*-актыламінам. Пробу элюіруюць 2 *М* растворам нітрату амонію (R_f: Th — 0,10; U — 0,51; La — 0,87).

Сумесі аніёнаў. Звычайна раздзяляюць у выглядзе натрыевых солей. Калі ў пробе ўтрымліваюцца катыёны, якія перашкаджаюць раздзяленню, то спачатку трэба замясціць іх на катыёнаабменніку натрыем.

Галагеніды. Раздзяляюць на ненасычанай паперы пры выкарыстанні растваральнікаў на аснове ацэтону або пірыдыну і вады. Выкарыстоўваючы водную рухомую фазу, можна раздзяліць галагеніды на паперы, прамочанай моцнаасноўным аніёнаабменнікам або соллю серабра. У табл. 15.2 прыведзены храматаграфічныя сістэмы і значэнні R_f.

Хларыд, хларыт, хларат і перхларат. Гэтыя аніёны можна раздзяліць, выкарыстаўшы растваральнік: 2-прапанол — вада — пірыдзін — аміяк (канц.) (15:2:2:2) (R_f:Cl^- — 0,25; ClO_2^-—0,36; ClO_3^-—0,56;

Табл. 15.3. **Значэнні R_f фасфат-іонаў***

Сістэма растваральнікаў	R_f аніёнаў								
	PO_4^{3-}	$P_2O_7^{4-}$	$P_3O_{10}^{5-}$	$P_4O_{13}^{6-}$	$P_5O_{16}^{7-}$	$P_6O_{19}^{8-}$	$P_7O_{22}^{9-}$	$P_3O_9^{3-}$	$P_4O_{12}^{4-}$
C_1	0,65	0,44	0,29	0,17	0,11	0,07	0,04	0,20	0,08
C_2	0,73	0,50	0,38	0,25	0,18	0,13	0,09	0,21	0,13
C_3	0,79	0,68	0,58	0,47	0,36	0,25	0,15	0,39	0,22

* C_1 — 75 мл ізапрапілавага спірту, 25 мл вады, 5 г трыхлорвоцатнай кіслаты, 0,3 мл 25%-га раствору аміяку; C_2 — 70 мл ізапрапілавага спірту, 10 мл вады, 20 мл 20%-га раствору трыхлорвоцатнай кіслаты, 0,3 мл 20%-га раствору аміяку; C_3 — 60 мл метанолу, 10,3 мл раствору трыхлорвоцатнай кіслаты (100 г кіслаты +22,7 мл 25%-га раствору аміяку+500 мл вады), 5 мл раствору воцатнай кіслаты (20 мл ледзяной воцатнай кіслаты на 80 мл вады).

ClO_4^-—0,71). Іоны хлору выяўляюць іонамі Ag^+, іоны ClO_2^- і ClO_3^- — дыфеніламінам, іоны ClO_4^-— метыленавай сінню.

Фасфаты. Раздзяленне орта-, піра- і трыфасфатаў, вышэйшых поліфасфатаў і метафасфатаў у выглядзе натрыевых солей праводзяць на непрамочанай паперы, выкарыстоўваючы для элюіравання спіртавыя растворы трыхлорвоцатнай кіслаты. Прыклады сумесей для элюіравання і значэнні R_f прыведзены ў табл. 15.3. Рэагентам для выяўлення служыць 1%-ны раствор малібдату амонію, да 100 мл якога дабаўляюць 5 мл 60%-й хлорнай кіслаты і 1 мл HCl (канц.). Пасля апырсквання гэтым рэагентам храматаграму сушаць пры 333—343 K, каб гідралізаваць поліфасфаты да ортафасфатаў. Сінія плямы, атрыманыя пасля апрацоўкі фосфарнамалібдэнавай сінню, з'яўляюцца пасля УФ-апраменьвання або пасля аднаўлення хларыдам волава (II). Колькасныя вызначэнні праводзяць каларыметрычным метадам пасля экстрагавання плям з храматаграмы.

Частка III. БУДОВА РЭЧЫВА

Глава 16. ГІСТАРЫЧНЫЯ ПЕРАДУМОВЫ ТЭОРЫІ БУДОВЫ АТАМА

Планетарная мадэль Э. Рэзерфорда і кванты Планка. Пастулаты Н. Бора і мадэль атама вадароду. Будова шматэлектронных атамаў. Квантавыя лікі. Прынцып В. Паўлі. Правілы В. М. Клячкоўскага. Пабудова перыядычнай сістэмы элементаў Д. І. Мендзялеева.

16.1. ПЛАНЕТАРНАЯ МАДЭЛЬ Э. РЭЗЕРФОРДА І КВАНТЫ ПЛАНКА

Вучэнне аб будове рэчыва (будова электронных абалонак атамаў, будова малекул, вадкасцей, раствораў, цвёрдых рэчываў рознай прыроды) — адзін з важнейшых раздзелаў тэарэтычнай і эксперыментальнай хіміі, мэта якога — выявіць першасныя прычыны хімічных уласцівасцей і ператварэнняў. Састаўнымі часткамі гэтага вучэння з'яўляюцца *тэорыя хімічнай сувязі* і *тэорыя валентнасці,* а практычнымі інструментамі — прыбліжаныя метады рашэння хвалевага ўраўнення Э. Шрэдзінгера — *тэорыя валентных сувязей* (ВС) і *малекулярных арбіталей* (МА).

Першыя ўяўленні аб будове рэчыва закладзены ў атамістыцы старажытных, а таксама «элементах» ці «пачатках» сярэдневяковых алхімікаў. Сучасны этап пачынаецца з М. В. Ламаносава (XVIII ст.). Ён даў азначэнне атамам як найдрабнейшым часціцам хімічных элементаў. Пачаткам новай эры ў прыродазнаўстве стала адкрыццё Д. І. Мендзялеевым у 1869 г. *перыядычнага закону,* які ўстанаўлівае залежнасць змяненняў уласцівасцей хімічных элементаў ад іх атамных мас. Услед за гэтым у 1886 г. А. М. Бутлераў выказаў думку аб тым, што атамы недзялімыя толькі ў вядомых нам хімічных ператварэннях, але могуць быць раздзелены ў якіх-небудзь яшчэ не вывучаных працэсах. У 1896 г. А. Бекерэль адкрыў радыеактыўнасць, чым заклаў першую цагліну ў фундамент сучасных уяўленняў аб складанай прыродзе атама.

У 1900 г. нямецкі фізік М. Планк растлумачыў асаблівасці размеркавання энергіі ў аптычных спектрах. Як вядома, атамныя спектры складаюцца з асобных спектральных ліній (лінейчастыя спектры), кожная з якіх адпавядае

пэўнаму ўзроўню энергіі і характарызуецца пэўнымі значэннямі частаты электрамагнітных ваганняў ν і даўжыні хвалі λ, звязаных суадносінамі $\lambda = \frac{c}{\nu}$, дзе c — скорасць святла ў пустаце.

Найбольш простыя спектры зарэгістраваны ў атамах вадароду і падобных на яго іонах (He^+, Li^+, Be^{2+} і г. д.). Частоты электрамагнітных ваганняў спектральных ліній апісваюць агульнай формулай

$$\frac{\nu}{c} = \frac{1}{\lambda} = R_H z^2 \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right),$$

дзе R_H — пастаянная велічыня (Рыдберга); z — зарад ядра атама; n_i — некаторыя цэлыя лікі, пры падстаноўцы паслядоўных значэнняў якіх і атрымліваюць серыі адпаведных спектраў.

Аналізуючы спектры, Планк выказаў меркаванне, што пераход ад адной спектральнай лініі да другой адпавядае змяненню энергіі, прапарцыянальнай частаце электрамагнітных ваганняў

$$E_j - E_k = \Delta E = h\nu, \qquad (16.1)$$

дзе h — каэфіцыент прапарцыянальнасці, які атрымаў назву *пастаяннай Планка*, лікава роўнай $6{,}6256 \times \times 10^{-34}$ Дж · с; E_j і E_k — значэнні энергіі дзвюх спектральных ліній.

Выраз (16.1) з'явіўся колькаснай асновай гіпотэзы, згодна з якой атамы паглынаюць і выпраменьваюць энергію *квантамі*, найдрабнейшымі, далей недзялімымі порцыямі $h\nu$. Яна стала базавай у развіцці вучэння аб будове рэчыва.

У выніку фундаментальных даследаванняў у вобласці развіцця вучэння аб будове атамаў хімічных элементаў былі адкрыты і колькасна ахарактарызаваны элементарныя часціцы, што валодаюць масай спакою,— электроны, пратоны і нейтроны. У 1891 г. англійскім фізікам Дж. Станеем быў уведзены тэрмін *электрон*, які абазначае адзінкавы электрычны зарад. У 1897 г. Дж. Томсан пры вывучэнні катоднага выпраменьвання ў трубцы Крукса даказаў, што яно ўяўляе сабой паток адмоўна зараджаных часціц. У 1909 г. Р. Малікен устанавіў зарад электрона, роўны $1{,}6021 \cdot 10^{-19}$ Кл (маса электрона $9{,}1091 \cdot 10^{-31}$ кг, памер 10^{-15} м). Як было ўстаноўлена нямецкім фізікам Е. Гальдштэйнам (1866) каналавае выпраменьванне ў

аналагічных доследах уяўляла патокі дадатна зараджаных часціц. Зарады іх былі кратныя зараду электрона або роўныя яму, але процілеглыя па знаку, а маса супадала з масай атама вадароду ($1{,}67252 \cdot 10^{-27}$ кг). Гэтыя часціцы былі названы *пратонамі* (Дж. Томсан, В. Він). У 1932 г. Дж. Чэдвік пры вывучэнні ядзерных рэакцый адкрыў нейтральную часціцу з масай $1{,}67474 \cdot 10^{-27}$ кг, якая была названа *нейтронам*.

Першая мадэль будовы атама была прапанавана ў 1904 г. У. Томсанам. Згодна з ёй, дадатны зарад раўнамерна размеркаваны па ўсяму аб'ёму атама і нейтралізуецца электронамі, украпанымі ў гэты аб'ём. Але ўжо ў 1911 г. Э. Рэзерфорд эксперыментальна ўстанавіў наяўнасць у атамах ядраў і прапанаваў планетарную мадэль, адпаведна якой электроны круцяцца вакол дадатна зараджанага ядра, як планеты вакол Сонца. Аднак і мадэль Рэзерфорда засталася ўнутрана супярэчлівай. Па законах электрадынамікі электроны, што рухаюцца па крывалінейных шляхах, павінны бесперапынна вылучаць энергію і ў выніку ўпасці на ядро.

Гэты прынцыповы недахоп мадэлі ў 1913 г. быў ліквідаваны дацкім фізікам Н. Борам, які распаўсюдзіў квантавы закон М. Планка на планетарную мадэль атама. Па меркаванні Бора, электрон у атаме не павінен вылучаць энергію, калі ён рухаецца па некаторых строга вызначаных *стацыянарных арбітах*. Кожнай такой арбіце адпавядаюць пэўныя значэнні энергіі E_1, E_2, E_3 і г. д., прычым рознасць энергій дзвюх суседніх стацыянарных арбіт павінна быць роўнай кванту (16.1), пераход электрона з больш высокай стацыянарнай арбіты на больш нізкую павінен суправаджацца вылучэннем *кванта электрамагнітных ваганняў* строга вызначанай частаты. Такая мадэль будовы электроннай абалонкі атама якасна адпавядала выгляду атамных спектраў, а для атама вадароду давала дакладнае супадзенне. Гэта ўзаемасувязь паміж выглядам спектра атама вадароду і характарам пераходу электрона з аднаго стацыянарнага ўзроўню на другі схематычна паказана на рыс. 16.1.1. Варта адзначыць, што Бор распрацаваў мадэль толькі ў адносінах атама вадароду — найпрасцейшага з элементаў, электронная абалонка якога ўтрымлівае адзін электрон, а арбіта электрона, згодна з гэтай мадэллю, мае форму акружнасці.

У адпаведнасці з класічнай механікай Ньютана рух часціцы па кругавой арбіце характарызуецца *момантам колькасці руху*:

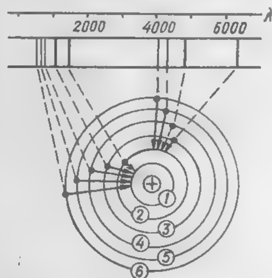
$$M = m_e v r,$$

дзе M — момант колькасці руху; m_e — маса электрона; v — скорасць руху электрона; r — радыус арбіты.

Як лічыў Бор, па нейкіх прычынах існуюць устойлівыя стацыянарныя кругавыя арбіты атама вадароду, для якіх павінна выконвацца ўмова

$$M = m_e v r = n \frac{h}{2\pi}. \tag{16.2}$$

Рухаючыся па гэтых арбітах, электрон не выпучае энергію. У гэтым ураўненні каэфіцыент n, які атрымаў назву *квантавага ліку*, прымае толькі цэлалікавыя значэнні натуральнага рада лікаў (1, 2, 3, ...). Па свайму фізічнаму сэнсу квантавы лік n вызначае нумары стацыянарных



Рыс. 16.1.1. Спектр некаторых пераходаў электрона ў атаме вадароду.

кругавых арбіт электрона ў атаме вадароду, рух па якіх не звязаны ні са стратай, ні з набыццём энергіі. Аналізуючы ўраўненне (16.2), можна заключыць, што для кожнай стацыянарнай арбіты атама вадароду характэрны дыскрэтныя значэнні здабытку vr — радыуса на скорасць. Самая блізкая да ядра першая арбіта электрона ($n = 1$) у атаме вадароду атрымала назву *асноўнай*, усе астатнія названы *ўзбуджанымі*. На асноўнай арбіце электрон пры адсутнасці ўздзеяння звонку знаходзіцца неабмежавана доўга; на ўзбуджаных — толькі каля 10^{-8} с, пасля чаго самаадвольна пераскоквае на незанятую, больш блізкую да ядра арбіту, выпучаючы квант энергіі ў выглядзе «пакета» электрамагнітных ваганняў строга вызначанай частаты.

Выраз (16.2) дазваляе вылічыць значэнні радыусаў стацыянарных арбіт у атаме вадароду, скорасць руху і энергію электрона. Для такога разліку неабходна дадатковае ўраўненне, якое атрымліваюць з умовы раўнавагі сілы электрастатычнага прыцяжэння электрона да ядра F_1 і цэнтрабежнай сілы F_2:

$$F_1 = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r^2}; \tag{16.3}$$

$$F_2 = \frac{m_e v^2}{r}, \qquad (16.4)$$

дзе e — элементарны зарад; ε_0 — *абсалютная дыэлектрычная пранікальнасць вакууму.*

Прыняўшы ўмову роўнасці

$$F_1 = F_2, \qquad (16.5)$$

пасля падстаноўкі ўраўненняў (16.3) і (16.4) у (16.5) атрымаем

$$m_e v r = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 v}. \qquad (16.6)$$

Пры рашэнні сістэмы ўраўненняў (16.2) і (16.6) знаходзім скорасць электрона на стацыянарных кругавых арбітах у атаме вадароду:

$$v = \frac{e^2}{2nh\varepsilon_0}. \qquad (16.7)$$

Падставіўшы лікавыя значэнні канстант, што ўваходзяць у гэты выраз, атрымаем

$$v = \frac{(1{,}602 \cdot 10^{-19})^2}{2n 6{,}626 \cdot 10^{-34} \cdot 8{,}854 \cdot 10^{-12}} = \frac{2185}{n}\ (\text{км} \cdot \text{с}^{-1}).$$

Такім чынам, на першай, самай блізкай да ядра арбіце скорасць электрона роўная 2185 км/с, велічыні, якая складае 0,73 % ад скорасці святла.

Рашаючы сумесна ўраўненні (16.2) і (16.7), атрымаем выраз для радыуса электроннай арбіты ў атаме вадароду:

$$r = \frac{n^2 h^2 \varepsilon_0}{\pi m_e e^2}. \qquad (16.8)$$

Пасля падстаноўкі значэнняў канстант атрымаем $r = 0{,}529 \cdot 10^{-10} n^2$ (м). З улікам гэтага першая стацыянарная арбіта ў атаме вадароду ($n=1$) роўная 52,9 пм, другая ($n=2$) — $52{,}9 \cdot 2^2 = 211{,}6$, трэцяя — $52{,}9 \cdot 3^2 = 476$ пм і г. д., г. зн. па меры аддалення ад ядра адлегласці паміж стацыянарнымі арбітамі робяцца ўсё большымі. Прапанаваная мадэль дазваляе разлічыць значэнні энергіі электрона на розных арбітах у атаме вадароду. Як вядома, поўная энергія сістэмы E ўяўляе сабой суму кінетычнай $E_{\text{кін}}$ і патэнцыяльнай $E_{\text{птн}}$ энергій:

$$E=E_{кін}+E_{птн}=\frac{m_e v^2}{2}-\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}. \quad (16.9)$$

Зрабіўшы падстаноўку ўраўненняў (16.4) і (16.8) у (16.9), атрымаем

$$E=\frac{m_e e^4}{4n^2h^2\varepsilon_0^2}-\frac{m_e e^4}{2n^2h^2\varepsilon_0^2}=-\frac{m_e e^4}{4n^2h^2\varepsilon_0^2}, \quad (16.10)$$

Выкарыстаўшы ўраўненне (16.10), разлічым значэнне энергетычнага кванта электрамагнітнага випраменьвання:

$$\Delta E=E_{n_2}-E_{n_1}=h\nu. \quad (16.11)$$

Пры паглынанні кванта энергіі адбываецца пераскок электрона з асноўнай арбіты на ўзбуджаную, або квант выпраменьваецца пры пераходзе электрона з узбуджанай арбіты на больш глыбокую. З дапамогай ураўнення (16.10) атрымаем выраз для кванта ўзбуджанага электрона:

$$\Delta E_{ўзб}=E_{n_2}-E_{n_1}=-\frac{m_e e^4}{4h^2\varepsilon_0^2}\left(\frac{1}{n_2^2}-\frac{1}{n_1^2}\right). \quad (16.12)$$

Энергія (квант энергіі), неабходная для іанізацыі або поўнага адрыву электрона ад няўзбуджанага атама вадароду, вызначана ўмовамі n_∞ і $n=1$. Тады ўраўненне (16.12) прымае выгляд

$$\Delta E_{іаніз}=-\frac{m_e e^4}{4h^2\varepsilon_0^2}\left(\frac{1}{\infty}-\frac{1}{1^2}\right)=\frac{m_e e^4}{4h^2\varepsilon_0^2}.$$

Адсюль для працэсу іанізацыі атама вадароду

$$(H)+\Delta E_{іаніз}\rightarrow(H^+)+e^-$$

знаходзім энергію ці патэнцыял іанізацыі

$$\Delta E_{іаніз}=\frac{9{,}109\cdot10^{-31}(1{,}602\cdot10^{-19})^4}{4(6{,}626\cdot10^{-34})^2(8{,}854\cdot10^{-12})^2}=2{,}18\cdot10^{-18}\text{ Дж},$$

што адпавядае 13,60 эВ. Эксперыментальна знойдзенае значэнне гэтай велічыні 13,595 эВ указвае на адпаведнасць тэорыі і эксперыменту.

Другая праверка тэорыі Бора заключалася ў разліку спектральных ліній вадародных атамаў і параўнанні разлічаных спектраў з эксперыментальна атрыманымі. Пера-

ход да спектраў, г. зн. да частот электрамагнітных ваганняў, ажыццяўляем параўнаннем ураўненняў (16.11) і (16.12):

$$\nu = \frac{m_e e^4}{4h^3\varepsilon_0^2}\left(\frac{1}{n_2^2} - \frac{1}{n_1^2}\right) = R_H\left(\frac{1}{n_2^2} - \frac{1}{n_1^2}\right), \qquad (16.13)$$

дзе R_H — канстанта Рыдберга, якая пры падстаноўцы лікавых значэнняў пастаянных ва ўраўненне (16.13) роўная $3{,}2898 \cdot 10^{15}$ $с^{-1}$. Звычайна R_H выражаюць не ў адзінках частаты ν, а ў хвалевых ліках $\bar{\nu}$, звязаных паміж сабой суадносінамі

$$\nu = c\bar{\nu},$$

дзе c — скорасць святла ў пустаце. Зыходзячы з гэтага, атрымаем другое значэнне для канстанты Рыдберга: $R_H = 10\,967\,757{,}6$ $м^{-1}$. Эксперыментальна са спектраў было знойдзена вельмі блізкае да разлічанага значэнне ($R_H = 10\,967\,758{,}1$ $м^{-1}$), што сведчыць аб строгасці тэорыі Бора ў адносінах будовы электроннай абалонкі атама вадароду.

16.2. БУДОВА ШМАТЭЛЕКТРОННЫХ АТАМАЎ

Апісанне *шматэлектронных атамаў* хімічных элементаў з пазіцый тэорыі Бора было дадзена ў 1916—1925 гг. А. Зомерфельдам і іншымі даследчыкамі. Складанасць шматэлектронных атамаў патрабавала ўлічваць узаемадзеянне электронных арбіт і вымусіла прыняць дапушчэнне, што акрамя кругавых арбіт у атаме могуць існаваць таксама эліптычныя арбіты. Эліптычным арбітам, эквівалентным кругавым, адпавядаюць больш высокія ўзроўні энергіі. Рух электронаў па эліпсах характарызуецца так званым *вуглавым момантам колькасці руху* M_l, які можа прымаць толькі строга азначаныя значэнні, прапарцыянальныя $h/2\pi$:

$$M_l = \sqrt{l(l+1)}\,\frac{h}{2\pi}, \qquad (16.14)$$

дзе l — *арбітальны*, ці *пабочны, квантавы лік*, які прымае ўсе значэнні натуральнага рада лікаў ад 0 да $(n-1)$, г. зн. усяго n значэнняў. У гэтым выпадку агульны момант колькасці руху M можна ўявіць у выглядзе сумы момантаў (16.2) і (16.14):

$$M = M_n + M_l. \qquad (16.15)$$

Тут M_n — момант колькасці руху, што адносіцца да кругавой арбіты (16.9); M_l — вуглавы момант колькасці руху. Падставіўшы значэнні гэтых велічынь ва ўраўненне (16.15), атрымаем

$$M=[n+\sqrt{l(l+1)}\,]h/2\pi,$$

дзе n — *галоўны квантавы лік*. Кожнаму значэнню галоўнага квантавага ліку n адпавядае n значэнняў пабочнага квантавага ліку l:

$$n=1 \quad l=0 \ M=\frac{h}{2\pi}$$

$$n=2\begin{cases} l=0 \ M=\dfrac{h}{2\pi}2 \\ l=1 \ M=\dfrac{h}{2\pi}(2+\sqrt{2}) \end{cases}$$

$$n=3\begin{cases} l=0 \ M=\dfrac{h}{2\pi}3 \\ l=1 \ M=\dfrac{h}{2\pi}(3+\sqrt{2}) \\ l=2 \ M=\dfrac{h}{2\pi}(3+\sqrt{6}) \end{cases}$$

Варта адзначыць, што ў адпаведнасці з існуючай тэрміналогіяй электроны, ахарактарызаваныя значэннем $l=0$, прынята называць s-электронамі; $l=1$ — p-электронамі; $l=2$ — d-электронамі; $l=3$ — f-электронамі. Гэтыя абазначэнні ўяўляюць сабой пачатковыя літары англійскіх назваў серый спектральных ліній атамных спектраў: sharp — рэзкая; prinsipal — галоўная; diffuse — дыфузія, размытая; fundamental — асноўная. Такім чынам, кожнаму значэнню галоўнага квантавага ліку n у шматэлектронным атаме адпавядае некалькі электронных арбіт рознай энергіі (ці розных падузроўняў энергіі).

У працэсе развіцця спектральных даследаванняў было ўстаноўлена, што пры ўздзеянні магнітнага або электрычнага поля на даследуемыя рэчывы спектральныя лініі расшчапляюцца. Гэтыя факты вымусілі ўлічваць узаемадзеянне магнітных палёў электронных арбіт у атаме паміж сабой і са знешнім магнітным полем. Сутнасць такога ўзаемадзеяння заключаецца ў тым, што электрон, які рухаецца па замкнутых арбітах, стварае магнітнае поле накшталт таго, як гэта мае месца ў саленоідзе. Гэта маг-

нітнае поле электрона, які круціцца, характарызуецца магнітным момантам μ, узаемадзеянне якога са знешнім полем вызначае прасторавае размяшчэнне электроннай арбіты ў атаме, што звязана са змяненнем энергіі электрона. Пры дзяленні велічыні магнітнага моманту электроннай арбіты на так званыя *гірамагнітныя адносіны* $\omega = e/2m_e c$ атрымліваюць новую характарыстыку $\mu/\omega = M_m$, якая з'яўляецца праекцыяй вуглавога моманту колькасці руху M_l на напрамак знешняга магнітнага поля. Паколькі энергія атама можа змяняцца толькі квантамі, велічыня M_m прымае толькі строга азначаныя значэнні, прапарцыянальныя кванту дзеяння:

$$M_m = m_l \frac{h}{2\pi}.$$

Тут m_l — *магнітны квантавы лік,* які можа быць роўным нулю, ■ таксама прымаць дадатныя і адмоўныя значэнні ў інтэрвале ад 0 да $\pm l$, г. зн. усяго $2l+1$ значэнняў. З гэтага вынікае, што кожнаму значэнню пабочнага квантавага ліку l адпавядае $2l+1$ электронных арбіт, якія адрозніваюцца прасторавым размяшчэннем у атаме, напрыклад:

$l=0$ $m_l=0$	адпавядае	адной арбіце,
$l=1$ $m_l=+1, 0, -1$	»	тром арбітам,
$l=2$ $m_l=+2, +1, 0, -1, -2$	»	пяці і г. д.

Усе разгледжаныя вышэй рухі электрона характарызуюць яго паступальнае перамяшчэнне ў каляядзернай прасторы атама. Таму лагічна дапусціць, што часціцы валодаюць некаторым уласным рухам і, значыць, уласным момантам колькасці руху. Грубай мадэллю такога руху можа служыць вярчэнне часціцы вакол уласнай восі. Такая мадэль парадзіла і спецыфічнае найменне ўнутранага руху, якое паходзіць ад англійскага слова spin — ваўчок, вярчэнне. У адпаведнасці з гэтым *унутраны момант колькасці руху мікрачасціц называюць спінам s.* Паняцце спіна было ўведзена ў 1925 г. Дж. Уленбекам і Г. Гаудсмітам, якія дапусцілі наяўнасць у электрона спінавага моманту колькасці руху

$$M_s = \frac{1}{2}\frac{h}{2\pi} \qquad (16.16)$$

і звязанага з гэтым магнітнага моманту $\frac{1}{2}\frac{he}{2\pi mc}$. Ва

ураўненні (16.16) каэфіцыент $^1/_2$ уяўляе сабой *спінавы квантавы лік* m_s:

$$M_s = m_s \frac{h}{2\pi},$$

які ў залежнасці ад напрамку ўласнага вярчэння электрона можа прыняць два значэнні: $m_s = +{}^1/_2$ і $m_s = -{}^1/_2$.

Як ужо адзначалася, мадэль вярчальнага электрона вельмі грубая. Калі прытрымлівацца гэтай мадэлі і рабіць разлік, то скорасць такога вярчэння будзе перавышаць скорасць святла ў пустаце. Спін розных элементарных часціц неаднолькавы. Так, $m_s = +{}^1/_2$, акрамя электрона, маюць нейтрына, мюоны і барыоны. Спін фатона роўны нулю і адзінцы. Спін π- і K-мезонаў роўны нулю. Усё гэта сведчыць аб складанай прыродзе спіна. Па значэнні спіна ўсе элементарныя часціцы дзеляць на два сямействы: з цэлалікавым і паўцэлым спінамі. Паняцце спіна пакладзена ў аснову фундаментальнага квантава-механічнага прынцыпу прыродазнаўства, сфармуляванага В. Паўлі, згодна з якім часціцы мікрасвету з паўцэлым спінам, што ўзаемадзейнічаюць, не могуць аднначасова знаходзіцца ў адным і тым жа стане. Электроны, якія ўтвараюць абалонку атамаў і з'яўляюцца часціцамі з паўцэлым спінам, падпарадкоўваюцца прынцыпу Паўлі ў наступнай асобнай фармулёўцы: *у атаме не можа быць двух і болей электронаў, рух якіх можна характарызаваць аднолькавымі значэннямі ўсіх чатырох квантавых лікаў.*

Прынцып Паўлі вызначае ёмістасць кожнага электроннага слоя ў атаме, г. зн. набор электронаў з адным і тым жа значэннем галоўнага квантавага ліку. І сапраўды, кожнаму значэнню пабочнага квантавага ліку l адпавядае $2l+1$ электронных арбіт. Кожная арбіта мае максімальную ёмістасць — два электроны (з процілеглымі спінамі). Такім чынам, агульны лік электронаў са значэннем l роўны $2(2l+1)$. Як ужо адзначалася, пабочны квантавы лік l прымае значэнні ад 0 да $n-1$; у сувязі з гэтым для знаходжання агульнага ліку электронаў у слоі неабходна велічыню $2(2l+1)$ падсумаваць па ўсіх значэннях l:

$$\sum_{l=0}^{l=n-1} 2(2l+1) = 2n^2. \qquad (16.17)$$

Гэта азначае, што максімальная электронная ёмістасць слаёў ці электронных узроўняў складае:

першы слой — $2 \cdot 1^2 = 2$ электроны,
другі » — $2 \cdot 2^2 = 8$ электронаў,
трэці » — $2 \cdot 3^2 = 18$ электронаў,
чацвёрты » — $2 \cdot 4^2 = 32$ электроны.

Менавіта такая паслойная будова электронных абалонак атамаў хімічных элементаў і тлумачыць перыядычнае змяненне іх фізічных і хімічных уласцівасцей. Парадак запаўнення электронамі стацыянарных арбіт вызначаны ўмовай імкнення сістэмы да мінімуму энергіі. У адпаведнасці з гэтым патрабаваннем ажыццяўляюцца ўсе самаадвольныя, г. зн. энергетычна выгадныя, працэсы, прычым стан, што адпавядае мінімуму энергіі, з'яўляецца раўнаважным. Аналізуючы ўраўненне (16.10), бачым, што найменшай энергіі сістэмы E_{min} адпавядае найменшае значэнне галоўнага квантавага ліку n. Гэта значыць, што запаўненне электронных арбіт у атамах хімічных элементаў павінна адбывацца паслядоўна ад арбіт з меншым значэннем галоўнага квантавага ліку да арбіт з большым яго значэннем.

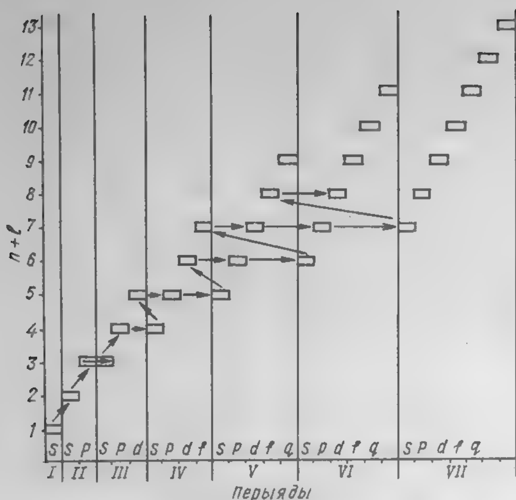
Аднак вышэй было паказана, што энергія электрона ў атаме залежыць не толькі ад галоўнага квантавага ліку n, але і ад пабочнага квантавага ліку l. Таму фактычная паслядоўнасць засялення электронных абалонак падпарадкавана больш складанаму правілу, сфармуляванаму У. М. Клячкоўскім у 1951 г. Гэта заканамернасць атрымала назву *$(n+l)$-правіла,* яго фармулююць наступным чынам:

1. Запаўненне электронных арбіт атамаў з павелічэннем зараду іх ядзер (атамнага нумару) адбываецца паслядоўна ад арбіт з меншым значэннем $(n+l)$ да арбіт з большым значэннем гэтай сумы (імкненне сістэмы да мінімуму энергіі).

2. Пры роўных значэннях $(n+l)$ для дзвюх арбіт запаўненне іх адбываецца ў паслядоўнасці значэнняў галоўнага квантавага ліку n, ад меншага да большага (і тут імкненне да мінімуму энергіі пры ўмове большага ўкладу n у параўнанні з l).

16.3. ПАБУДОВА ПЕРЫЯДЫЧНАЙ СІСТЭМЫ ЭЛЕМЕНТАЎ

Скарыстаўшы правіла Клячкоўскага, пяройдзем да тлумачэння размяшчэння элементаў у перыядычнай сістэме Д. І. Мендзялеева (рыс. 16.3.1). Элементы І перыяду перыядычнай сістэмы характарызуюцца значэннямі $n_1 =$



Рыс. 16.3.1. Парадак запаўнення электронамі энергетычных узроўняў атамаў розных элементаў.

$=1$, $l_1=0$ (s-арбіта) і, такім чынам, $n_1+l_1=1$. Згодна з ураўненнем (16.17), максімальны лік элементаў у I перыядзе будзе роўны двум. Гэтымі двума элементамі з'яўляюцца вадарод і гелій.

Элементы II перыяду характарызуюцца значэннямі $n_2=2$, $l_1=0$ (s-арбіта), $l_2=1$ (p-арбіта), адсюль

$$n_2+l_1=2+0=2,$$
$$n_2+l_2=2+1=3.$$

Гэта азначае, што электронныя арбіты запаўняюцца ў паслядоўнасці ад $n_2+l_1=2$ да $n_2+l_2=3$. У адпаведнасці з ураўненнем (16.17) максімальная ёмістасць электронных арбіт элементаў II перыяду роўна васьмі ($2n^2=2\times\times 2^2=8$). Так з'яўляюцца элементы:

Li Be	B C N O F Ne
s-элементы	*p*-элементы

Элементы III перыяду характарызуюцца значэннямі $n_3=3$, $l_1=0$ (s-арбіта), $l_2=1$ (p-арбіты), $l_3=2$ (d-арбіты) і, такім чынам,

$$n_3+l_1=3+0=3,$$
$$n_3+l_2=3+1=4,$$
$$n_3+l_3=3+2=5.$$

Параўнаўшы элементы III і II перыядаў, бачым, што і тым, і другім уласціва сума $n+l=3$. Аднак, згодна з пунктам 2 правіла Клячкоўскага, значэнне галоўнага квантавага ліку n элементаў II перыяду меншае, і таму запаўненне электронамі арбіт гэтых элементаў энергетычна больш выгаднае.

Варта таксама адзначыць, што III перыяд утрымлівае 8 элементаў, у той час як максімальная ёмістасць электронных арбіт для $n=3$ складае $2n^2=2\cdot3^2=18$ электронаў. Гэта азначае, што з 18 электронных вакансій 10 не выкарыстоўваюцца. Каб устанавіць прычыну гэтага, разгледзім элементы IV перыяду, для якіх $n_4=4$, $l_1=0$ (s-арбіта), $l_2=1$ (p-арбіта), $l_3=2$ (d-арбіта), $l_4=3$ (f-арбіта) і, такім чынам,

$$n_4+l_1=4+0=4,$$

$$n_4+l_2=4+1=5,$$

$$n_4+l_3=4+2=6,$$

$$n_4+l_4=4+3=7.$$

У першым радку гэтай паслядоўнасці $n_4+l_1=4$, у той час як у папярэдняй — $n_3+l_3=5$. Гэта азначае, што запаўненне s-арбіты ў чацвёртым электронным слоі $n_4+l_1=4$ энергетычна больш выгаднае, чым запаўненне d-арбіты ў трэцім электронным слоі $n_3+l_3=5$. Менавіта таму ў трэцім перыядзе лік элементаў (ад Na да Ar) роўны 8, а не 18. Аднак у IV перыядзе пасля запаўнення s-арбіты n_4+ $+l_1=4$ пачынаецца запаўненне прапушчаных d-арбіт $n_3+l_3=5$ у трэцім слоі. Так з'яўляюцца ў IV перыядзе элементы першай устаўной дэкады ад Sc да Zn.

Такім жа чынам у V перыядзе перыядычнай сістэмы з'яўляюцца элементы другой устаўной дэкады ад Y да Cd. У VI перыядзе спачатку з'яўляюцца 14 f-элементаў лантаноідаў (за кошт запаўнення f-вакансій у 4-м электронным слоі) і толькі пасля гэтага элементы трэцяй устаўной дэкады ад Hf да Hg (першы d-элемент, La, з'яўляецца да элементаў f-сямейства, г. зн. да лантаноідаў). Таксама ў VII перыядзе паміж s- і неіснуючымі p-элементамі (г. зн. паміж Ra і Ku) з'яўляюцца f-элементы за кошт запаўнення f-вакансій у пятым слоі. Далей пачынаюцца элементы чацвёртай устаўной дэкады, другім прадстаўніком якой з'яўляецца курчатовій Ku, сінтэзаваны ў лабараторыі акад. Г. Н. Флёрава.

Карціна паслядоўнага запаўнення $n+l$ энергетычных

узроўняў электронамі і, такім чынам, пабудовы перыядычнай сістэмы элементаў Д. І. Мендзялеева больш нагляднa прадстаўлена на рыс. 16.3.1. Тут па восі ардынат адкладзены значэнні $n+l$, а па восі абсцыс — паслядоўныя значэнні галоўнага квантавага ліку (нумары перыядаў) і адпаведныя значэнні пабочнага квантавага ліку l(s, p, d, f). Гарызантальныя пляцоўкі адпавядаюць велічыням $n+l$ у кожным перыядзе, а стрэлкі, што іх злучаюць, указваюць на паслядоўнасць запаўнення адпаведных арбіт (падузроўняў); таксама выразна відаць заканамернасць пабудовы перыядычнай сістэмы элементаў у звыклым для нас і прынятым ва ўсім свеце выглядзе.

У заключэнне дадзім кароткую характарыстыку межам перыядычнай сістэмы элементаў. Пытанне аб верхняй мяжы або пачатку сістэмы па сутнасці з'яўляецца пытаннем аб «нулявым», давадародным элеменце, зарад ядра якога роўны нулю. Яшчэ ў 1920 г. Рэзерфорд развіў падобную ідэю, прапанаваўшы існаванне часціцы з масай, блізкай да масы атама вадароду, з нулявым зарадам ядра, без аніякай абалонкі. Па размерах гэта часціца павінна быць блізкай да ядра атама вадароду (10^{-15} м), валодаць вялізнай пранікальнай здольнасцю і ахвотна ўзаемадзейнічаць з ядрамі атамаў. Гэтай гіпотэзай Рэзерфорд прадугадаў адкрыццё нейтрона.

Надзвычай цікавым з'яўляецца таксама пытанне аб месцы вадароду ў перыядычнай сістэме элементаў. Электронная структура атама вадароду такая (1 электрон пры максімальнай ёмістасці арбіты ў 2 электроны), што ён можа адносіцца і да элементаў I групы, праяўляючы ў злучэннях некаторыя ўласцівасці, што набліжаюць яго да шчолачных металаў, і да элементаў VII групы (галагенаў). Аднак падабенства яго з элементамі гэтых груп няпоўнае, з-за чаго яму прыпісваюць асаблівае месца ў сістэме.

Таксама элемент гелію ў роўнай ступені можа быць аднесены і да VIII (высакародныя газы), і да II групы (наяўнасць у электроннай абалонцы атама двух электронаў).

Пытанне аб ніжняй (канечнай) мяжы перыядычнай сістэмы застаецца незразумелым і дагэтуль. Аднак варта адзначыць узрастаючую няўстойлівасць усё больш масіўных ядзер, а таксама няўстойлівасць электроннай абалонкі атамаў. Крыніцай гэтай няўстойлівасці з'яўляецца «рэлятывісцкі эфект» узрастання масы электрона, скорасць руху якога ў вельмі цяжкіх атамах становіцца параўнальнай са скорасцю святла.

Глава 17. ХВАЛЕВАЯ МАДЭЛЬ АТАМА

Недахопы тэорыі Бора — Зомерфельда. Хвалі Луі дэ Бройля. Прынцып няпэўнасцей В. Гейзенберга. Ураўненне Шрэдзінгера і электронныя арбіталі. Хвалевыя функцыі арбіталей атама вадароду. Формы арбіталей. Хвалевыя функцыі шматэлектронных атамаў. Правіла Ф. Хунда.

17.1. НЕДАХОПЫ ТЭОРЫІ БОРА І ПРЫНЦЫП НЯПЭЎНАСЦЕЙ ГЕЙЗЕНБЕРГА

Планетарная мадэль атама Э. Рэзерфорда, Н. Бора, А. Зомерфельда дазваляе стварыць якасную карціну будовы электронных абалонак атамаў элементаў перыядычнай сістэмы Д. І. Мендзялеева, растлумачыць атамныя спектры, колькасна разлічыць энергію электрона ў атаме вадароду і растлумачыць эфект расшчаплення спектральных ліній атамаў у магнітным і электрычным палях. Аднак, нягледзячы на адзначаныя вартасці, у працэсе распрацоўкі і практычнага выкарыстання гэтай тэорыі выявіліся прынцыповыя недахопы:

1) умова квантавання моманту колькасці руху электрона ў атаме не падпарадкавана законам класічнай механікі і электрадынамікі і не даказвае наяўнасць стацыянарных электронных арбіт;

2) немагчыма дакладна разлічыць інтэнсіўнасць спектральных ліній, а таксама энергію электрона ва ўсіх атамах, акрамя атама вадароду;

3) матэматычны апарат не дазваляе перайсці да разліку энергіі хімічнай сувязі ў малекулах, нават самых простых.

Асноўнай прычынай няслушнасці тэорыі Бора — Зомерфельда з'явілася супярэчнасць паміж мікраскапічнасцю аб'ектаў (электрон, атам) і спосабам іх апісання (класічная механіка, усе законы якой датычацца вялізных цел або макрааб'ектаў). Гэта супрацьлегласць узнікла таму, што ў перыяд стварэння тэорыі Бора — Зомерфельда толькі нараджаліся цяпер ужо вядомыя адрозненні паміж механікай руху вялікіх цел (макрааб'ектаў) і малых, тыпу атамаў, электронаў, пратонаў (мікрааб'ектаў), а таксама паміж механікай руху з малымі і вельмі вялікімі скорасцямі, параўнальнымі са скорасцю святла.

Вядома, што механіку як адзіную навуку аб руху цел і ўзаемадзеяннях паміж імі можна падзяліць на тры самастойныя раздзелы.

1. *Класічная механіка,* заснаваная на законах І. Ньютана, г. зн. механіка макрааб'ектаў, што рухаюцца са скорасцямі значна меншымі за скорасць святла.

2. Рух часціц са скорасцямі, блізкімі да скорасці святла, разглядаюць з пазіцыі *рэлятывісцкай механікі,* на аснове тэорыі адноснасці і законаў А. Эйнштэйна.

3. Рух мікрачасціц (электронаў, ядзер, атамаў) разглядае *квантавая механіка,* заснавальнікам якой з'яўляецца М. Планк (1900), аўтары матэматычнага разліку — Э. Шрэдзінгер, В. Гейзенберг, Л. дэ Бройль, П. Дырак, М. Борн.

Адным з найважнейшых палажэнняў квантавай механікі варта назваць *суадносіны няпэўнасці* В. Гейзенберга, згодна з якімі немагчыма з аднолькавай дакладнасцю вызначыць і каардынаты электрона, што рухаецца ў атаме, і яго імпульс $p = mv$. Матэматычны запіс гэтых суадносін мае выгляд

$$\Delta x\, \Delta p_x \geqslant \frac{h}{2\pi} \quad \text{або} \quad \Delta x\, \Delta v_x \geqslant \frac{h}{2\pi m_e}, \qquad (17.1)$$

дзе Δx — няпэўнасць становішча электрона, што рухаецца ўздоўж восі x (недакладнасць вызначэння яго каардынат); Δp_x — няпэўнасць праекцыі імпульсу электрона; Δv_x — няпэўнасць скорасці электрона, што рухаецца ўздоўж восі x; h — пастаянная Планка; m_e — маса электрона.

З суадносін няпэўнасці вынікае, што чым дакладней разлічаны імпульс ($\Delta p_x \to 0$) або скорасць ($\Delta v_x \to 0$) электрона ў атаме (17.1), тым больш няпэўнымі становяцца яго каардынаты $\Delta x \to \infty$. Такім чынам, характарызуючы арбітальны электрон у атаме дакладным значэннем энергіі або імпульсу, мы ўносім вельмі вялікую няпэўнасць у характарыстыку электроннай арбіты, г. зн. у дадзены момант часу можна гаварыць толькі аб верагоднасці знаходжання электрона ў розных пунктах каляядзернай прасторы. Варта адзначыць, што з-за малога значэння пастаяннай Планка h эфект, што вынікае з суадносін няпэўнасцей, выяўлены толькі ў мікрааб'ектах (напрыклад, электрон, які рухаецца). Што датычыцца макрааб'ектаў, г. зн. звычайных цел, што вакол нас, то іх рух строга апісваецца законамі класічнай механікі.

У гл. 16 адзначалася, што электроны ў атамах рухаюцца са скорасцямі, якія можна параўнаць са скорасцю святла. Такім чынам, для апісання атамных сістэм неабходным аказалася аднрачасовае прыцягненне і квантавай

механікі, і тэорыі адноснасці. Зліццё двух важнейшых раздзелаў механікі прывяло да нараджэння квантавай тэорыі электрамагнітнага поля — *квантавай электрадынамікі.* Адзін з найважнейшых вывадаў квантавай электрадынамікі — уяўленне аб *дваістай прыродзе мікрааб'ектаў, што хутка рухаюцца; гэтыя аб'екты праяўляюць сябе і як часціцы (карпускулы), і як хвалі.* Такая дваістая прырода ўпершыню была ўстаноўлена для святла. Пры распрацоўцы тэорыі святла вучоныя першай паловы XIX ст. даказалі, што яно ўяўляе сабой электрамагнітныя ваганні і праяўленнямі яго хвалевай прыроды з'яўляюцца праламленне, інтэрферэнцыя, дыфракцыя і інш. Аднак з пазіцый хвалевай прыроды не ўдавалася растлумачыць адкрыты ў 1889 г. А. Г. Сталетавым *фотаэфект* (вылучэнне металам ці паўправадніком электронаў пад дзеяннем святла). Лічылася, што энергія электрамагнітных ваганняў назапашваецца паступова, па меры паступлення, паміж пачаткам асвятлення і момантам вылету электрона павінен праходзіць доўгі час. Аднак дослед паказаў, што фотаэфект можна назіраць у момант асвятлення металу.

Каб растлумачыць гэту з'яву, А. Эйнштэйн (1905) прапанаваў разглядаць святло не толькі як электрамагнітныя хвалі з энергіяй $E=h\nu$, але адначасова і як паток часціц, *фатонаў*, што рухаюцца са скорасцю святла (c) і валодаюць масай m_f. Энергія фатонаў можа быць вылічана з суадносін

$$E=m_fc^2. \quad (17.2)$$

Асаблівасць фатонаў як часціц заключаецца ў тым, што яны не маюць масы спакою і існуюць толькі калі рухаюцца са скорасцю святла.

Такім чынам, электрон, што рухаецца па атамнай арбіце, пасля сутыкнення з фатонам набывае энергію кванта

$$m_fc^2=h\nu,$$

і калі гэтай энергіі дастаткова для поўнага адрыву яго ад атама, то ўзнікае фотаэфект.

Рашаючы сумесна ўраўненні (16.11) і (17.2), атрымаем выраз для масы фатона:

$$m_f=\frac{h\nu}{c^2} \quad (17.3)$$

ці

$$m_f=\frac{h}{c\lambda}. \quad (17.4)$$

Напрыклад, для жоўтага ўчастка бачнага спектра ($\lambda = 6 \cdot 10^{-7}$ м або $\nu = 5 \cdot 10^{14}$ с$^{-1}$) маса фатона

$$m_f = \frac{6,626 \cdot 10^{-34} \cdot 5 \cdot 10^{14}}{9 \cdot 10^{16}} = 3,7 \cdot 10^{-36} \text{ кг},$$

г. зн. маса фатона, што рухаецца са скорасцю святла, прыкладна ў 10^5 разоў меншая за масу электрона.

17.2. ХВАЛІ ДЭ БРОЙЛЯ

У 1924 г. Луі дэ Бройль зрабіў важную, пазней пацверджаную здагадку аб дваістай, г. зн. адначасова хвалевай і карпускулярнай, прыродзе любых рэчавых часціц, што рухаюцца. Гэта абазначае, што калі ў суадносінах (17.3) і (17.4) сімвалам m абазначыць масу спакою любой часціцы, а замест скорасці святла паставіць адпаведную ёй скорасць v, далёкую ад скорасці святла, то атрымаем суадносіны дэ Бройля

$$\lambda = \frac{h}{mv} \tag{17.5}$$

або

$$\frac{v}{\nu} = \frac{h}{mv}, \tag{17.6}$$

дзе ν і λ — частата і даўжыня хвалі дэ Бройля; m і v — маса і скорасць часціцы.

Як было паказана ў гл. 16, скорасць руху электрона ў атаме вадароду на самай блізкай да ядра арбіце роўная $2,185 \cdot 10^6$ м/с, маса электрона ў стане спакою $9,109 \times 10^{-31}$ кг. Зрабіўшы падстаноўку гэтых велічынь ва ўраўненне (17.5), атрымаем $\lambda = 0,332$ нм. Радыус першай бораўскай арбіты r_1 у атаме вадароду роўны 0,0529 нм, а даўжыня гэтай арбіты $2\pi r_1 = 2 \cdot 3,14 \cdot 0,0529 = 0,332$ нм. Такім чынам, у няўзбуджаным атаме вадароду электронная хваля λ у дакладнасці роўна даўжыні электроннай арбіты.

Разгледзім атам вадароду ва ўзбуджаным стане. Для гэтага знойдзем даўжыні ўзбуджаных электронных арбіт:

$$2\pi r_1 n^2 = 0,332\ n^2 \text{ (нм)} \tag{17.7}$$

і скорасці электрона на іх:

$$v_n = \frac{v_1}{n} = \frac{2,185 \cdot 10^6}{n} \text{ (м} \cdot \text{с}^{-1}\text{)}$$

(тут n — галоўны квантавы лік). Выкарыстаўшы апошнія суадносіны і ўраўненне (17.5), разлічым даўжыні электронных хваль узбуджаных арбіт:

$$\lambda_1 n = \lambda_n = 0{,}332 \text{ нм.} \qquad (17.8)$$

Для таго, каб вызначыць, колькі разоў даўжыня хвалі электрона ўложыцца ў даўжыні электроннай арбіты $2\pi r_1 n^2$, падзелім ураўненне (17.7) на (17.8)

$$\frac{2\pi r_1 n^2}{\lambda_1 n} = \frac{2\pi r_1}{\lambda_1} n = \frac{0{,}332}{0{,}332} n = n.$$

Такім чынам, даўжыня электроннай хвалі λ_n у агульным выпадку n (цэлы лік) разоў уложыцца ў даўжыні электроннай арбіты $2\pi r_n$:

$$2\pi r_n = n\lambda_n. \qquad (17.9)$$

З курса фізікі (раздзел вагання і хвалі) вядома, што ўраўненне (17.9) выражае ўмову ўтварэння *стаячай хвалі,* якая пры адсутнасці сіл трэння з'яўляецца ўстойлівай формай вагальнага руху, які адбываецца без рассеяння энергіі. Значыцца, такія электронныя арбіты павінны быць нязменнымі ў часе.

Калі ўраўненні (17.5) і (17.9) рашыць сумесна, выключыўшы λ, то атрымаем суадносіны

$$mvr = n\frac{h}{2\pi},$$

якія з'яўляюцца матэматычным выразам асноўнага пастулату Н. Бора, што сцвярджае *квантаванасць моманту колькасці руху электрона* ў атаме вадароду (16.4). Такім чынам, прызнанне хваль дэ Бройля (17.5), г. зн. дваістай прыроды (хвалевай і карпускулярнай) электрона ў атаме, дазволіла часткова абгрунтаваць планетарную мадэль атама Бора, але галоўнае, перайсці да новай, больш строгай *квантава-механічнай,* ці *хвалевай,* мадэлі.

Варта адзначыць, што гіпотэза дэ Бройля аб дваістай прыродзе электрона, што рухаецца, у 1927 г. была эксперыментальна пацверджана К. Дэвісонам, Л. Джэрмерам, а таксама Дж. Томсанам і П. С. Тартакоўскім. Яны выявілі дыфракцыю хуткалятучых электронаў на крышталічнай рашотцы металаў, якая падобна на дыфракцыю рэнтгенаўскага выпраменьвання. У наш час дыфракцыю на крышталях і малекулах шырока выкарыстоўваюць для навуковых мэт, а прамысловасць выпускае серыйны прыбор — *электронаграф.* Акрамя электронаў, з'ява дыфрак-

цыі выяўлена на хуткалятучых нейтронах, атамах гелію, малекулах вадароду. Такім чынам, справядлівасць ідэі дэ Бройля не выклікае сумненняў, хаця варта ўсё ж адзначыць, што хвалі дэ Бройля не столькі рэальнасць, колькі добры матэматычны прыём, які апісвае рух мікрачасціц. Наступным крокам у развіцці хвалевай мадэлі будовы атама былі даследаванні В. Гейзенберга і Э. Шрэдзінгера.

17.3. УРАЎНЕННЕ ШРЭДЗІНГЕРА

Згодна з квантава-механічнымі ўяўленнямі Шрэдзінгера, адной з асноўных характарыстык мікрачасціц, што рухаюцца, з'яўляецца *хвалевая функцыя* ψ. Па сваёй сутнасці яна аддалена нагадвае амплітуду прасторавага хвалевага руху, які можна графічна або аналітычна раскласці на тры ўзаемна перпендыкулярныя напрамкі x, y, z, г. зн.

$$\Psi = f(x,\ y,\ z).$$

У фізіцы прасторавы хвалевы рух апісваюць дыферэнцыяльным ураўненнем

$$\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2}+\frac{\partial^2\psi}{\partial y^2}+\frac{\partial^2\psi}{\partial z^2}=-\frac{4\pi^2\nu^2}{v^2}\psi(x,y,z), \qquad (17.10)$$

дзе $\psi(x,\ y,\ z)$ — амплітуда прасторавай хвалі; $\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2}$ і г. д.— другія вытворныя (г. зн. вытворныя вытворных) функцыі ψ па пераменных x, y і z; ν — частата ваганняў; v — скорасць іх распаўсюджання. Ураўненне (17.10) для кароткасці звычайна запісваюць у выглядзе аператара Лапласа ∇:

$$\nabla^2\psi=-\frac{4\pi^2\nu^2}{v^2}\psi(x,\ y,\ z). \qquad (17.11)$$

Калі ва ўраўненне (17.11) зрабіць падстаноўку выразу хвалі дэ Бройля (17.6), то атрымаем суадносіны

$$\nabla^2\psi=-\frac{4\pi^2 m_e v^2}{h^2}\psi(x,\ y,\ z). \qquad (17.12)$$

Кінетычная энергія электрона ў атаме роўна рознасці поўнай E і патэнцыяльнай $E_{птн}$ энергіі:

$$E_{кін}=E-E_{птн}=\frac{m_e v^2}{2}$$

або

$$2m_e = (E - E_{птн}) = m_e^2 v^2. \qquad (17.13)$$

Падставіўшы ўраўненне (17.13) у (17.12), атрымаем

$$\nabla^2\psi = \frac{8\pi^2 m_e}{h^2}(E - E_{птн})\psi(x, y, z). \qquad (17.14)$$

Гэта і ёсць *хвалевае ўраўненне Шрэдзінгера — асноўнае ўраўненне квантавай механікі, якое ўлічвае дваістую прыроду электрона, што рухаецца,— карпускулярную і хвалевую.*

Патэнцыяльную энергію ў атаме вызначаюць электрастатычным узаемадзеяннем арбітальных электронаў з ядром і паміж сабой; для атама вадароду, згодна з законам Кулона, яе выражаюць простымі суадносінамі

$$E_{птн} = -\frac{e^2}{r}, \qquad (17.15)$$

дзе e — элементарны зарад; r — радыус арбіты па Бору. З улікам выразу (17.15) ураўненне Шрэдзінгера (17.14) прымае выгляд

$$\nabla^2\psi = \frac{8\pi^2 m_e}{h^2}\left(E + \frac{e^2}{r}\right)\psi(x, y, z).$$

Для таго каб разлічыць энергію электрона ў атаме вадароду, неабходна знайсці ад функцыі $\psi = f(x, y, z)$, што характарызуе амплітуду электроннай хвалі, якая для першай кругавой арбіты $1s$-электрона ў атаме вадароду запісваецца

$$\psi_{1s} = \frac{\exp\left(-\frac{r}{a}\right)}{\sqrt{\pi a^3}}, \qquad (17.16)$$

дзе a — каэфіцыент, роўны $\frac{h^2}{4\pi m_e e^2}$. Звычайна ўраўненне Шрэдзінгера (17.14) ператвараюць:

$$-\frac{h^2}{8\pi^2 m_e}\nabla^2\psi + E_{птн}\psi = E\psi$$

і запісваюць у кароткай форме:

$$H\psi = E\psi. \qquad (17.17)$$

Тут H — так званы *аператар Гамільтона*, які ўказвае на пэўную паслядоўнасць аперацый з ψ-функцыяй; ψ — хвалевая функцыя электрона, якая ў першым набліжэнні мае сэнс амплітуды стаячай электроннай хвалі (яна можа быць дадатнай, адмоўнай, роўнай нулю і нават уяўнай велічынёй); E — энергія ўзаемадзеяння ядра і электронаў у атаме, значэнні якіх знаходзяць пры рашэнні ўраўнення $E=\frac{H\psi}{\psi}$. Аднак гэтыя рашэнні магчымыя толькі ў адносінах ψ-функцый, якія задавальняюць пэўным умовам, а менавіта: ψ-функцыя павінна быць канчатковай, адназначнай і безупыннай ва ўсёй разглядаемай прасторы. Рэальныя станы электрона могуць апісваць толькі ψ-функцыі, што задавальняюць гэтым патрабаванням.

Адносную шчыльнасць зараду электрона ў кожным пункце атамнага аб'екта, дакладней, інтэнсіўнасць электроннай хвалі ў бясконца малых аб'ёмах $dV=dx\,dy\,dz$ каляядзернай прасторы выражаюць квадратам хвалевай функцыі, памножанай на велічыню dV:

$$\psi^2 dV. \tag{17.18}$$

Больш строгая назва велічыні (17.18) — *шчыльнасць верагоднасці* знаходжання электрона ў мікрааб'ёме dV стаячай электроннай хвалі. Эфектыўны зарад электрона ў кожным мікрааб'ёме dV можна вызначыць са здабытку велічыні (17.18) на зарад электрона e^-:

$$e^-\psi^2 dV.$$

17.4. ЭЛЕКТРОННЫЯ АРБІТАЛІ

Дыферэнцыяльнае ўраўненне Шрэдзінгера (17.17) рашаюць падсумоўваннем шчыльнасцей верагоднасці па бясконцаму мноству бясконца малых аб'ёмаў dV, дакладней, яго інтэграваннем. Строгае рашэнне (17.17) удалося ажыццявіць толькі для атама вадароду пры пераходзе ад прамавугольнай сістэмы каардынат (x, y, z) да сферычнай (θ, φ, r — шырыня, даўжыня і радыус-вектар). Для разліку энергіі больш складаных атамаў астатніх элементаў перыядычнай сістэмы выкарыстоўваюць розныя метады прыбліжэнняў. У выпадку атама вадароду інтэграванне прыводзіць да хвалевай функцыі выгляду

$$\psi_{nlm_e}=Nf_{n,l}(r)\;f'_{l_1m_l}(\theta,\varphi,r), \tag{17.19}$$

дзе n, l, m_l — галоўны, пабочны і магнітны квантавыя лікі;

θ, φ, r — каардынаты ў сферычнай сістэме; N — нарміровачны каэфіцыент, значэнне якога знаходзяць з ураўнення $\int\psi^2 dV = 1$, адкуль таксама вынікае, што $e^{-}\int\psi^2 dV = e^{-}$. Дадзеныя суадносіны адлюстроўваюць той відавочны факт, што верагоднасць знаходжання электрона ва ўсёй каляядзернай прасторы атама роўна адзінцы, г. зн. у выніку праяўлення хвалевых уласцівасцей электрон не знікае, ён толькі «размазваецца» ў выглядзе хвалі па гэтай прасторы. Прычым з-за асаблівасцей стаячых хваль іх «шчыльнасць», г. зн. $\psi^2 dV$, на вузлавых участках роўная нулю, ■ ў абласцях пучнасцей становіцца максімальнай. Такім чынам, замест строга азначанай электроннай арбіты назіраецца электроннае воблака, складзенае са згушчэнняў і разрэджванняў, якія вызначаюць паняцце арбіталі. Форма, памеры і прасторавае размяшчэнне воблака ці арбіталі вызначаюць сумножнікамі $f_{n,l}(r)$ і $f'_{l,m}(\theta, \varphi, r)$ ва ўраўненні (17.19), якія задаюць лікавыя значэнні ψ для кожнага мікрааб'ёму каляядзернай прасторы ў атаме.

Рашэнне ўраўнення Шрэдзінгера заўжды ўтрымлівае некаторыя безразмерныя параметры, якія прымаюць значэнні натуральнага рада лікаў і ўяўляюць сабой квантавыя лікі n, l, m_l (галоўны, пабочны, магнітны), іх значэнні вызначаюць лікам ступеней свабоды часціцы-хвалі. Трохмерная прастора атама характарызуецца трыма ступенямі свабоды часціцы-хвалі, якім адпавядаюць тры толькі што ўпамянутыя квантавыя лікі. Рух часціцы вакол уласнай восі вызначае чацвёртую ступень свабоды і патрабуе ўвядзення чацвёртага, спінавага квантавага ліку m_s. Ва ўраўненні (17.19) ніжнія індэксы як раз і ёсць тыя параметры, г. зн. квантавыя лікі.

Множнік $f_{n,l}(r)$ ва ўраўненні (17.19) з'яўляецца *радыяльнай часткай хвалевай функцыі,* ён вызначае памер і сферычную форму электроннага воблака, а $[f_{n,l}(r)]^2$ — верагоднасць знаходжання электрона (або шчыльнасць электроннага воблака) на адлегласці r ад ядра. Радыяльная частка хвалевай функцыі ўключае ў сябе два квантавыя лікі n і l. Значэнне квантавага ліку n вызначаюць лікам вузлавых паверхняў стаячай электроннай хвалі, уздоўж якіх $\psi dV = 0$ і $\psi^2 dV = 0$. Значэнне квантавага ліку l вызначаюць лікам вузлавых паверхняў стаячай электроннай хвалі, што праходзяць праз ядро атама. Калі, напрыклад, $n = 1$, г. зн. вузлавая паверхня хвалі адна, то яна размяшчаецца бясконца далёка ад ядра атама. Тады

праз ядро не праходзіць вузлавая паверхня, г. зн. $l=0$. З гэтага вынікае, што максімальнае значэнне l можа быць роўным $n-1$, а мінімальнае — нулю. Так, пры $n=3$ квантавы лік можа прымаць значэнне 2, 1, 0.

Множнік $f_{l,m}(\theta, \varphi, r)$ уяўляе сабой так званую *вуглавую частку хвалевай функцыі,* з якой звязаны пабочны і магнітны квантавыя лікі. Магнітны квантавы лік m_l, як і ў тэорыі Бора — Зомерфельда, вызначае магчымыя значэнні праекцыі моманту колькасці руху электрона на вось z, якая характарызуе напрамак знешняга магнітнага поля; ён можа прымаць значэнні ад 0 да $\pm l$, і лік такіх значэнняў роўны $2l+1$.

17.5. ФОРМА І ПАШПАРТ ЭЛЕКТРОННАЙ АРБІТАЛІ

Кожная *стаячая электронная хваля, што дазваляецца квантавай механікай і апісваецца функцыяй $\psi_{n,l,m}$, характарызуе паняцце электроннай арбіталі.*

Арбіталь цалкам вызначана, калі для яе вядомы значэнні галоўнага квантавага n (1, 2, 3, ... і г. д.), пабочнага квантавага $l(s, p, d, f)$ і магнітнага квантавага m_l лікаў. Таму *пашпартам электроннай арбіталі служыць паслядоўны запіс першых двух квантавых лікаў:*

$$n[l^a=0]\,[l_x^b=1]\,[l_y^c=1]\,[l_z^d=1]\ \dots\ (a,\ b,\ c,\ d \text{ — лік электронаў}),$$

а ніжні індэкс указвае на характар прасторавага размяшчэння арбіталі. Напрыклад, у атаме азоту пашпарт электронаў знешняга, валентнага, слою запісваюць

$$2s^2p_x^1p_y^1p_z^1 \quad (2s^2p^3).$$

Тут верхні індэкс каля сімвала s указвае на тое, што арбіталь $(2s^2)$ заселена двума электронамі. Калі не адлюстроўваць прасторавага размяшчэння арбіталей у атаме азоту, то пашпарт знешняга электроннага слоя можна прадставіць $2s^2p^3$.

Шчыльнасць электроннага воблака ў атаме вызначаецца велічынёй $\psi^2 dV$, якая змяняецца ад $\psi^2 dV=0$ (на вузлавых участках) да некаторых найвялікшых, максімальных значэнняў $\psi^2 dV \rightarrow \max$. Калі правесці *паверхню праз пункты максімальнай шчыльнасці электроннага воблака,* то атрымаецца *прасторавая фігура, называемая формай электроннай арбіталі.* У якасці прыкладу разгледзім форму асноўнай $(n=1)$ і ўзбуджаных $(n>1)$ электронных арбіталей у самым простым па структуры атаме вадароду.

У ім для $1s$-электрона шчыльнасць электроннага воблака можна вылічыць з ураўнення (17.16):

$$\psi_{1s}^2 dV = \frac{\exp(-2r/a)}{\pi a^3}. \qquad (17.20)$$

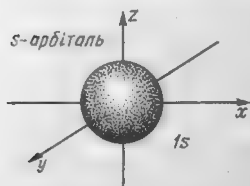
Калі ўсю каляядзерную прастору ў атаме вадароду падзяліць на бясконцае мноства сфер, адлегласці паміж якімі бясконца малыя (роўны dr), то верагоднасць знаходжання электрона ў кожным сферычным слоі, г. зн. шчыльнасць электроннага воблака D, у іх будзе роўная здабытку ψ^2 на аб'ём сферычнага слоя $4\pi r^2 dr$:

$$D = 4\pi r^2 \psi_{1s}^2 dr,$$

і калі выкарыстаць ураўненне (17.20), то

$$D = \frac{4r^2}{a^3}\exp\left(-\frac{2r}{a}\right)dr. \qquad (17.21)$$

Аналізуючы ўраўненне (17.21), бачым, што пры некаторым значэнні $r = r_0$ электронная шчыльнасць максімальная, г. зн. $D = D_{max}$. Калі ў прасторы прамавугольных каардынат x, y, z праз пункты, аддаленыя ад цэнтра на адлегласці r_0, правесці паверхню, то атрымаецца сфера (рыс. 17.5.1). Такім чынам, *1s-арбіталь у атаме вадароду мае сферычную форму.*



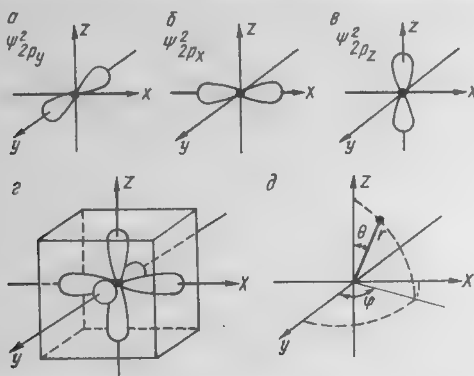
Рыс. 17.5.1. Электроннае s-воблака ($l=0$).

Згодна з вядомым квантава-механічным разлікам, хвалевыя функцыі ўзбуджаных арбіталей электрона ў атаме вадароду для значэння галоўнага квантавага ліку $n=2$ выражаюць ураўненнямі:

$$2s\,(m_l=0);\ \psi_{2s} = \frac{r/a_0 - 2}{\sqrt{32\pi a_0^3}}\exp\left(-\frac{r}{a_0}\right); \qquad (17.22)$$

$$2p_{x\,(y,\,z)}(m_l=+1, 0, -1);\ \psi_{2p_{x(y,\,z)}} = \frac{\exp\left(-\frac{r}{2a_0}\right)}{\sqrt{32\pi a_0^3}}\,x\,(y, z). \qquad (17.23)$$

Хвалевай функцыі ψ_{2s} (17.22) адпавядае форма арбіталі сфера ў сферы. Кожнай з хвалевых функцый ψ_{2p_x}, ψ_{2p_y}, ψ_{2p_z} (17.23) адпавядае падобная на гантэль форма (рыс. 17.5.2, *а, б, в*). Тры *р*-арбіталі кожнага электроннага слоя атама размешчаны ў трох узаемна перпендыкулярных напрамках (рыс. 17.5.2, *г*), што адпавядае найменшаму ўзаемнаму электрастатычнаму расштурхванню аднайменна зараджаных электронных воблакаў.



Рыс. 17.5.2. Формы *р*-арбіталей узбуджанага атама вадароду (*а, б, в, г*); схема ўзаемасувязі прамавугольных (x, y, z) і сферычных (φ, Θ, r) каардынат (*д*).

Для выпадку, калі галоўны квантавы лік роўны тром ($n=3$), электроннае воблака атама павінна мець адну $3s$-арбіталь, тры $3p$-арбіталі і пяць $3d$-арбіталей, хвалевыя функцыі якіх:

$3s$-арбіталь ($l=0$, $m_l=0$)

$$\psi_{3s}=\left\{\left[27-18\frac{r}{a_0}+\frac{2r^2}{a_0^2}\right]/81\sqrt{3\pi a_0^3}\right\}\exp\left(-\frac{r}{3a_0}\right);$$

$3p_{x(y,z)}$-арбіталь ($l=1$, $m_l=\pm1,0$)

$$\Psi 3p_x=[\sqrt{2}\,(6-r/a)\exp(-r/3a_0)x]/81\sqrt{3\pi a_0^3};$$

$3d_{x^2-y^2}$-арбіталь

$$\Psi_{3d_{(x^2-y^2)}}=[2\exp(-r/2a_0)\,(x^2-y^2)]/162\sqrt{2\pi a_0};$$

$3d_{z^2}$-арбіталь

$$\Psi_{3d_{z^2}} = [2\exp(-r/3a_0)]\,(\sqrt{3}/2z^2 - \sqrt{3}/6r^2/a_0^2)/81\sqrt{2\pi a_0};$$

$3d_{xz}$-арбіталь

$$\Psi 3d_{x,z} = [2\exp(-r/3a)\,(xy)]/81\sqrt{2\pi a_0};$$

$3d_{yz}$-арбіталь

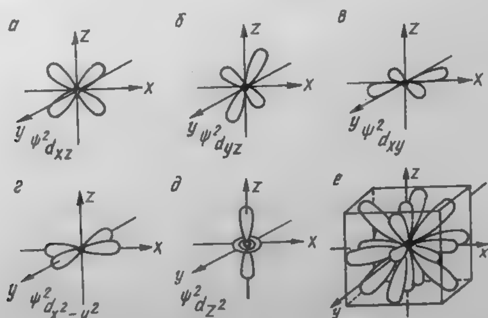
$$\Psi_{3d_{y,z}} = [2\exp(-r/3a_0)\,(yz)]/81\sqrt{2\pi a_0};$$

$3d_{xy}$-арбіталь

$$\Psi_{3d_{x,y}} = [2\exp(-r/3a_0)\,(xy)]/81\sqrt{2\pi a_0}. \qquad (17.24)$$

Тут у трэцім электронным слоі атама вадароду для $3s$- і $3p$-арбіталей характэрны сферычная (тры сферы адна ў другой) і гантэлепадобная формы. Што тычыцца $3d$-арбіталей, то, як вынікае з прыведзеных выразаў для хвалевых Ψ-функцый, вобласці максімальнай шчыльнасці электроннага $3d$-воблака размяшчаюцца не ўздоўж восей x, y і z, г. зн. з'яўляюцца функцыямі не адной пераменнай x, y або z, а функцыямі дзвюх пераменных (x^2-y^2, xz, yz, xy). Выключэнне складае $3d_{z^2}$-арбіталь, хвалевую функцыю якой вызначаюць аргументам z^2.

Формы d-арбіталей узбуджанага атама вадароду прыведзены на рыс. 17.5.3, дзе фрагменты *а, б, в, г* і *д* уяўляюць сабой графічнае адлюстраванне асобных d-арбіталей, а фрагмент *е*—сукупнасць пяці $3d$-арбіталей узбуджанага атама вадароду. У чацвёртым электронным слоі такога атама ($n=4$; $l=0$, 1, 2, 3; $m_l=\pm3$, ±2, ±1, 0) пабочнаму квантаваму ліку $l=3$ адпавядаюць $2l+1=7$ f-арбіталей. Выразы Ψ_{4f} для іх больш складаныя, чым для $3d$-арбіталей:



Рыс. 17.5.3. **Формы *d*-арбіталей узбуджанага атама вадароду.**

$$\Psi_{f(x)}=A\left(x^3-\frac{3}{5}x\frac{r^2}{a_0^2}\right) \quad \text{або} \quad y \text{ і } z;$$

$$\Psi_{f(x,y,z)}=A(x^2-y^2)z;$$

$$\Psi_{f(x,y,z)}=A(x^2-z^2)y;$$

$$\Psi_{f(x,y,z)}=A(z^2-y^2)x;$$

$$\Psi_{f(x,y,z)}=A(xyz),$$

дзе A—выраз падобны таму, што стаіць перад дужкамі ва ўраўненнях (17.24). Кожная такая $4f$-арбіталь прасторавая і мае складаную канфігурацыю. Адпаведна гэтаму сукупнасць сямі f-арбіталей у атаме ўяўляе яшчэ больш складаную карціну. Як вядома, у шматэлектронных атамах хімічных элементаў запаўненне электронамі далей f-арбіталей не ідзе, таму разглядаць від Ψ-функцый і формы g-арбіталей не мае сэнсу.

17.6. ХВАЛЕВЫЯ ФУНКЦЫІ І ПАШПАРТЫ ШМАТЭЛЕКТРОННЫХ АТАМАЎ

Пры пераходзе ад атама вадароду да атамаў іншых элементаў умовімся, што формы s-, p-, d- і f-арбіталей, схематычна адлюстраваныя на рыс. 17.5.1—17.5.3, якасна застаюцца тымі ж. Таму пры апісанні формы арбіталей атамаў розных элементаў лічаць іх прыкладна такімі ж, як і ва ўзбуджаным атаме вадароду. Варта таксама адзначыць, што дакладнае рашэнне ўраўнення Шрэдзінгера для шматэлектронных атамаў

$$\sum_{k=1}^{k=n}\left[\nabla^2\Psi_k+\frac{8\pi^2m}{h^2}\left(\frac{e^2z}{r_k}-U_k\right)\Psi\right]+ \\ +\frac{8\pi^2m}{h^2}E\Psi=0$$

яшчэ не ажыццёўлена (у гэтай формуле r_k — адлегласць ад ядра да k-электрона, U_k — энергія ўзаемнага расштурхвання электронаў). Нават для атама гелію, электронная абалонка якога ўтрымлівае ўсяго два электроны, аналагічнае ўраўненне настолькі складанае, што абсалютна строгага рашэння знайсці пакуль не ўдалося.

Аднак існуе метад паслядоўных прыбліжэнняў (*метад самаўзгодненага поля* Д. Хартры і В. Фока), які дазваляе атрымаць хвалевую функцыю k-электроннага атама ў выглядзе здабытку k-хвалевых функцый асобных электронаў,

падобных на хвалевыя функцыі атама вадароду. Менавіта гэта і дае магчымасць выкарыстоўваць арбіталі атама вадароду (гл. рыс. 17.5.1—17.5.3) для характарыстыкі арбіталей шматэлектронных атамаў. Як адзначалася вышэй, спінавы квантавы лік можа прымаць толькі два значэнні ($\pm 1/2$) і характарызуе чацвёртую ступень свабоды электрона. З улікам гэтай дадатковай, спінавай, ступені свабоды ўсе арбіталі атама маюць максімальную ёмістасць два электроны, кожны з якіх у адносінах да другога валодае процілеглым спінам.

Паслядоўнасць засялення арбіталей электронамі вызначаюць *правілам Ф. Хунда: пры дадзеным значэнні пабочнага квантавага ліку l сумарны спін электронаў $\sum s$, што засяляюць арбіталі, павінен быць максімальным.* Для ілюстрацыі гэтага правіла ўмовімся, што геаметрычным сімвалам кожнай арбіталі атама будзе квадрат, а сімвалам электронаў, што засяляюць гэтыя арбіталі,— стрэлкі. Напрамак стрэлак павінен адпавядаць знаку спінавага квантавага ліку. Згодна з гэтай мадэллю, размеркаванне электронаў па арбіталях атамаў вадароду, гелію і ўсіх элементаў II перыяду прымае выгляд, прыведзены на рыс. 17.6.1.

Пабудова перыядычнай сістэмы элементаў Д. І. Мендзялеева з пазіцый хвалевай мадэлі якасна тая ж, што і з пазіцый карпускулярнай мадэлі Бора. Аднак хвалевая мадэль дазваляе колькасна ахарактарызаваць энергію атамных арбіталей і дае ключ да разумення прыроды і энергетыкі хімічных сувязей.

H $1s^1$

He $1s^2$

Li $1s^2 2s^1$

Be $1s^2 2s^2$

B $1s^2 2s^2 p^1$

C $1s^2 2s^2 p^2$

N $1s^2 2s^2 p^3$

O $1s^2 2s^2 p^4$

F $1s^2 2s^2 p^5$

Ne $1s^2 2s^2 p^6$

Рыс. 17.6.1. Размеркаванне электронаў па арбіталях атамаў элементаў I і II перыядаў.

Глава 18. ГАЗАВАЯ ЭЛЕКТРОНАГРАФІЯ

Хвалевая прырода хуткалятучых электронаў. Тэарэтычныя асновы метаду газавай электронаграфіі. Апаратура электронаграфічнага эксперыменту. Мікрафотаметрыраванне электронаграм. Тэарэтычная аснова расшыфроўкі электронаграм.

18.1. ХВАЛЕВАЯ ПРЫРОДА ХУТКАЛЯТУЧЫХ ЭЛЕКТРОНАЎ

Увядзенне Л. дэ Бройлем (1924) уяўленняў аб хвалевым характары руху матэрыяльных часціц, а таксама эксперыментальнае пацверджанне К. Дэвісанам і Л. Джэрмерам (1927) з'явы дыфракцыі электронаў монакрышталямі нікелю паслужылі падставай для стварэння *газавай электронаграфіі* як эксперыментальнага метаду вывучэння будовы малекул у парападобным стане. У 30-х гадах Р. Вірлем быў створаны першы электронаграф для даследавання будовы малекул у газавай фазе. У наш час газавая электронаграфія — адзін з асноўных фізічных метадаў вызначэння геаметрычнай будовы шмататамных малекул. Шырокаму распаўсюджанню электронаграфічнага метаду спрыяе цэлы шэраг пераваг, якімі ён валодае ў параўнанні з іншымі дыфракцыйнымі, а таксама спектраскапічнымі метадамі, што выкарыстоўваюцца для той жа мэты.

Паглынанне або рассеянне выпраменьвання даследуюць спектраскапічнымі метадамі (мікрахвалевая і інфрачырвоная спектраскапія, спектраскапія камбінацыйнага рассеяння святла), якія заснаваны на вывучэнні вагальных і вярчальных пераходаў энергіі малекулы, што дазваляе вызначаць для вывучаемай малекулы з зададзеным ізатопным саставам максімум тры галоўныя моманты інерцыі. Для лінейных малекул і малекул тыпу сіметрычнага ваўчка можна вызначыць толькі адну з гэтых велічынь. Лік momantaў інерцыі, вызначаных спектраскапічна, адпавядае ліку вызначаемых геаметрычных параметраў малекул. У сувязі з гэтым пры даследаванні геаметрычнай будовы шмататамных малекул неабходна прымяняць метад ізатопнага замяшчэння, што стварае значныя цяжкасці. Акрамя таго, мікрахвалевыя і інфрачырвоныя вярчальныя спектры могуць быць атрыманы толькі для малекул, якія маюць дыпольны момант. Будова бездыпольных малекул вывучаецца метадамі вагальна-вярчальнай інфрачырвонай спектраскапіі і спектраскапіі камбінацыйнага

рассеяння (КР). Аднак гэтыя спектры маюць менш адрозненую вярчальную структуру, чым чыста вярчальныя мікрахвалевыя спектры. Цяжка атрымаць КР-спектры для вагальна-ўзбуджанага стану бездыпольных малекул або для малекул, што набываюць дыпольны момант у час вагальных рухаў. Апошнія выпадкі вельмі складаныя і, як правіла, рэалізуюцца толькі для простых малекул тыпу CH_4.

Спектры электроннага парамагнітнага, ядзернага магнітнага, квадрупольнага і гама-рэзанансу дазваляюць вызначыць толькі частку геаметрычных характарыстык малекул, напрыклад сіметрыю, паслядоўнасць злучэння груп атамаў у малекуле.

Дыфракцыйныя метады звязаны з вывучэннем вуглавога размеркавання рассеянага без страты энергіі выпраменьвання. З дапамогай дыфракцыйных метадаў, што выкарыстоўваюць у якасці выпраменьвання монахраматычныя рэнтгенаўскія прамяні (рэнтгенаструктурны аналіз), нейтроны (нейтранаграфія), электроны (газавая электранаграфія), вызначаюць вуглавое размеркаванне інтэнсіўнасці рассеяння дадзеных відаў выпраменьвання, якое залежыць ад геаметрыі малекул. Параўнаем атрыманую ў эксперыменце залежнасць вуглавога размеркавання інтэнсіўнасці рассеяння часціц з тэарэтычна знойдзенай пры рашэнні квантава-механічнай задачы па рассеянні тых жа ж часціц на рассейваючым аб'ёме і знойдзем геаметрычную канфігурацыю даследуемай малекулы.

Аднак пры рашэнні гэтай задачы ў рамках рэнтгенаструктурнага аналізу ўзнікаюць дадатковыя цяжкасці, абумоўленыя, з аднаго боку, павелічэннем працягласці экспазіцыі, таму што велічыня амплітуды рассеяння для рэнтгенаўскіх прамянёў значна меншая, чым для электронаў. Калі ў электранаграфіі час фіксавання дыфракцыйнай карціны на фотапласцінку доўжыцца ад некалькіх секунд да дзвюх-трох хвілін, то ў рэнтгенаграфіі — гадзінамі, а ў нейтронаграфіі іншым разам і некалькімі дзесяткамі гадзін. З другога боку, больш моцная залежнасць амплітуды рассеяння рэнтгенаўскіх прамянёў ад парадкавага нумару атамаў (у параўнанні з электронамі) не дазваляе надзейна даследаваць будову малекул з рэзкім адрозненнем у велічынях зарадаў атамных ядзер. Паколькі рассеянне рэнтгенаўскіх прамянёў адбываецца на электронных абалонках атамаў, асноўны ўклад у інтэнсіўнасць рассеяння гэтага віду выпраменьвання ўносіцца атамамі з вялікім зарадам ядра. Рассеянне ж на лёгкіх атамах

будзе нязначным, і таму адпаведныя ім між'ядзерныя адлегласці знаходзяць з невысокай дакладнасцю.

Такім чынам, электронаграфія — гэта адзін з найбольш эфектыўных метадаў вызначэння геаметрычнай будовы малекул, прымяненне якога асабліва мэтазгодна ў высокатэмпературных даследаваннях, калі выкарыстанне іншых структурных метадаў спалучаецца з вялікімі эксперыментальнымі цяжкасцямі.

Недахопам электронаграфічнага метаду з'яўляецца некалькі меншая дакладнасць вызначэння геаметрычных параметраў шмататамных малекул у параўнанні з мікрахвалевай спектраскапіяй. Гэта абумоўлена ў асноўным тым, што ўраўненні, якія выкарыстоўваюцца ў электронаграфічным метадзе, патрабуюць незалежнага знаходжання вуглоў і інтэнсіўнасцей рассеяння, у той час як у мікрахвалевай спектраскапіі неабходна вымярэнне толькі месцазнаходжанняў ліній спектра. Аднак для простых малекул у рамках абодвух метадаў дакладнасць вызначэння структурных параметраў супастаўная.

18.2. ТЭАРЭТЫЧНЫЯ АСНОВЫ МЕТАДУ ГАЗАВАЙ ЭЛЕКТРОНАГРАФІІ

У аснове тэорыі метаду газавай электронаграфіі ляжыць рашэнне квантава-механічнай задачы па рассеянні пучка быстрых электронаў на малекулах даследуемай пары або газу. Гэта задача зводзіцца да знаходжання ўласных хвалевых функцый Ψ ураўнення Шрэдзінгера для сістэмы «рассейваючая малекула + налятаючы электрон», што дазваляе разлічыць верагоднасць рассеяння электронаў у полі рассейваючай малекулы ў зададзеным напрамку.

Строгая пастаноўка задачы патрабуе ведання дакладнай функцыі патэнцыяльнага поля малекулы. Пры гэтым неабходна ўлічваць узаемны ўплыў усіх ядзер і электронаў, рух іх адносна адзін аднаго ў малекуле, змяненні кулонаўскага поля пад уздзеяннем налятаючага электрона, змяненні хвалевай функцыі электронаў у полі малекулы і некаторыя іншыя фактары. Аднак, нягледзячы на ўсе цяжкасці, матэматычнае апісанне працэсу рассеяння электронаў газападобнымі малекуламі можна атрымаць, разглядаючы спрошчаную мадэль.

Будзем лічыць, што ва ўмовах эксперыменту праяўляецца толькі хвалевая прырода электрона. Тады можна разглядаць задачу аб рассеянні электронаў на сукупнасць

перашкод (або шчылін), размешчаных у прасторы пэўным чынам. Высветлім некаторыя прынцыповыя характарыстыкі электроннай хвалі. Даўжыню хвалі электрона можна разлічыць з суадносін дэ Бройля і закону захавання энергіі:

$$h\nu = \frac{m_e v^2}{2} = eU.$$

Тут m_e, e, v — маса, зарад і скорасць электрона адпаведна; U — напружанне, якім электрон паскараецца. Відавочна, неабходна так падабраць U, каб λ была аднаго парадку (або меншай) з адлегласцю паміж перашкодамі-атамамі, г. зн. меншай за між'ядзерную адлегласць. Звычайна $U \approx 50$ кВ, што адпавядае $\lambda \approx 0{,}06 \cdot 10^{-10}$ м$^{-1}$, г. зн. на парадак меншай за характэрную між'ядзерную адлегласць ($\sim 10^{-10}$ м$^{-1}$). Паколькі фазу электроннай хвалі вызначаюць толькі адлегласцю ўздоўж лініі яе распаўсюджання, набягаючую на перашкоду хвалю можна ўявіць як плоскую і апісаць выразам

$$y = A \exp[i(\omega\tau - kr)].$$

Вядома, што экспаненту з комплекснымі лікамі адначасова апісваюць таксама ўраўненнем

$$\exp(i\alpha) = i \sin \alpha + \cos \alpha. \tag{18.1}$$

Выраз (18.1) у геаметрычнай інтэрпрэтацыі ўяўляе сабой вектар, які выходзіць з пачатку каардынат, даўжынёй A і вуглом з воссю OX, роўным α. Тады пры ўмове $\alpha = \omega\tau$ такі вектар будзе вярцецца з частатой $\omega/2\pi$, а калі $\alpha = \omega\tau - kr$, амплітуда вектара будзе «спазняцца» па фазе на велічыню kr, дзе r — адлегласць ад разглядаемага пункта да цэнтра рассеяння ўздоўж лініі распаўсюджання электроннай хвалі; $k = 2\pi/\lambda$ — хвалевы лік (тут λ — даўжыня хвалі дэ Бройля).

Такім чынам, выразам

$$y = A \exp[i(\omega\tau - kr)]$$

апісваюць бягучую хвалю з частатой ω у напрамку дадатных r. Гэта тлумачыцца тым, што распаўсюджанне хвалі па восі Z спазняецца адносна пачатку каардынат на велічыню фазы. Пасля рассеяння фаза разыходзіцца ва ўсе бакі ад перашкоды, а гэта абазначае, што яе амплітуда змяншаецца зваротна прапарцыянальна адлегласці ад цэнтра рассеяння. Адсюль можна заключыць, што рассеяную хвалю можна выразіць

$$y_{\text{рас}} = \frac{y}{r}.$$

Эксперыментальнае вывучэнне геаметрычнай будовы свабодных малекул, г. зн. малекул рэчыва ў газавай фазе, звязана з рассеяннем электронаў на адвольна арыентаваных малекулах. Такім чынам, неабходна ўвесці яшчэ і спазненне па фазе адносна пачатку каардынат уздоўж восі Z (вось распаўсюджання электроннага пучка). Аднак будзем лічыць, што велічыня гэтага зрушэння ўжо ўключана ў параметр r.

Зробім некаторыя заўвагі адносна амплітуды. У залежнасці ад таго, на якой адлегласці ад ядра пралятае электрон, ён адхіляецца на той ці іншы (азначаны) вугал. Прычым на большыя вуглы будзе адхіляцца нязначная частка электронаў, што пралятаюць паблізу ад ядра, бо ядро займае малы аб'ём. Каб улічыць залежнасць інтэнсіўнасці рассеяння ад вугла θ, замест параметра A ўвядзём некаторую функцыю $f(\theta)$, дзе θ — вугал рассеяння. Функцыя $f(\theta)$ будзе рознай для розных ядзер. Няцяжка паказаць, што ў некаторы пункт r_i плоскасці назірання прыйдуць усе рассеяныя хвалі, але з рознымі фазамі, велічыня якіх будзе залежаць ад адлегласцей паміж атамамі-перашкодамі. Паколькі адлегласці паміж атамамі фіксаваныя і блізкія да даўжыні хвалі, рознасць фаз будзе прама звязана з міжʼядзернымі адлегласцямі. Такім чынам, у пункт r_i прыходзяць хвалі з амплітудай

$$y^i_{\text{рас}} = \frac{f(\Theta)}{r} \exp\left[i(\omega\tau - kr_i)\right], \qquad (18.2)$$

іх падсумоўваюць

$$y_{\text{падсум}} = \sum_i y^i_{\text{рас}}$$

і атрымліваюць інтэрферэнцыйную карціну, г. зн. аб'ектам нашага разгляду будуць інтэрферэнцыйныя з'явы.

Заўважым, што назіраць на экране можна толькі інтэнсіўнасць электроннай хвалі (I), якая звязана з амплітудай залежнасцю $I \approx yy^*$, дзе $y^* = e^{-i\alpha}$ — комплексна-спалучаная велічыня з $y = e^{i\alpha}$. Амплітуда можа быць адмоўнай і дадатнай, а фізічнае ўздзеянне (напрыклад, на злучэнні серабра пры рэгістрацыі на фотапласцінцы) будуць рабіць абедзве складальныя амплітуды. Значыцца, трэба атрымаць нейкую функцыю, якая залежыць ад амплітуды і мае толькі дадатныя значэнні, г. зн. неабходна выкананне ўмовы

$$I(y)=I(-y).$$

У найпрасцейшым выпадку гэта можа быць функцыя $I=ky^2$ або для комплексна-спалучаных велічынь $I=kyy^*$, і менавіта такая залежнасць рэалізуецца пры апісанні фізічнага эксперыменту.

Калі сумарную амплітуду (18.2) увесці ў квадрат, то атрымаем функцыю, якая апісвае інтэнсіўнасць рассеяных электронных хваль пры рэгістрацыі іх, напрыклад, на фотапласцінцы. Калі на адлегласці r ад рассейваючай малекулы змясцім фотапласцінку перпендыкулярна пучку хутка лятучых электронаў, то атрымаем інтэнсіўнасць рассеяных электронаў, якая выражаецца ўраўненнем

$$I=\sum_i y^i_{\text{рас}} \sum y^{*i}_{\text{рас}}. \quad (18.3)$$

Пяройдзем да больш падрабязнага аналізу тэорыі рассеяння быстрых электронаў газападобнымі малекуламі. Для гэтага яшчэ раз уявім у схематычным выглядзе пастаноўку задачы рассеяння электронаў малекуламі пары ў сучаснай газавай электронаграфіі. Сфармаваны ў электронаграфе паток быстрых электронаў аднолькавай энергіі ў некаторай вобласці калоны прыбора перасякаецца патокам малекул даследуемага рэчыва. Інтэнсіўнасць рассеяння электронаў (18.3) на малекулах фіксуецца фотапласцінкай. У ходзе эксперыменту неабходна, каб электронны пучок быў дастаткова слабым (пры гэтым не трэба было б улічваць узаемадзеянне электронаў паміж сабой), монахраматычным і стацыянарным, плоскапаралельным і калімаваным, г. зн. энергія электронаў — парадку дзесяткаў тысяч электронвольт. Паток малекул павінен быць бясконца вузкім, а шчыльнасць малекул у патоку такая малая, каб можна было не зважаць на магчымасць рассеяння электрона спачатку на адной, а потым на другой малекуле.

У газавай электронаграфіі выкарыстоўваюць прыведзеную малекулярную складальную інтэнсіўнасці рассеяння

$$M(s)=\frac{I_{\text{мол}}(s)}{I_{\text{ат}}(s)} \quad (18.4)$$

або

$$sM(s)=\frac{I_{\text{мол}}(s)}{I_{\text{ат}}(s)}\,s. \quad (18.5)$$

Затуханне функцый (18.4) і (18.5) істотна слабейшае.

Пры электронаграфічным аналізе карціна рассеяння ўтрымлівае інфармацыю не аб выдзеленым энергетычным стане ў сэнсе энергетыкі ідэнтычных малекул, а аб ансамблі, размеркаванне малекул па энергіях у якім апісваецца статыстыкай Максвела — Больцмана (за выключэннем спецыяльных выпадкаў). Гэта значыць, што атрымліваемыя параметры не з'яўляюцца строга малекулярнымі,— іх называюць тэрмічна ўсярэдненымі структурнымі параметрамі.

У якасці прыкладу ў табл. 18.1 прыведзены вылічаныя і эксперыментальна атрыманыя даныя па малекуле CrO_2Cl_2.

Табл. 18.1. **Структурныя r_g-параметры між'ядзерных адлегласцей і сярэдніх амплітуд ваганняў l**

Сувязь	Адлегласць $r_{g\,эксп} \cdot 10$, нм	Амплітуда $l_{эксп} \cdot 10^{10}$, м	Амплітуда $l_{разл} \cdot 10^{10}$, м	K_{293}, разл
Cr — Cl	2,118(3)*	0,053(9)	0,051	0,003
Cr — O	1,585(6)	0,050(5)	0,039	0,004
Cl — Cl	3,546(49)	0,125(8)	0,104	0,001
O — Cl	3,020(6)	0,103(10)	0,093	0,002

* У дужках — хібнасць у апошняй значнай лічбе.

Па эксперыментальных даных вугал O—Cr—O роўны 110(2)°, а вугал Cl—Cr—Cl — 113(3)°. Большасць работ у газавай электронаграфіі зроблена па традыцыйнай методыцы, г. зн. практычна для ўсіх малекул прама з электронаграфічнага эксперыменту вызначаны тэрмічна сярэднія параметры r_g. За апошняе дзесяцігоддзе развіта *методыка аналізу электронаграфічных даных*, якая дазваляе выдзяляць з крывой інтэнсіўнасці рассеяння параметры між'ядзерных адлегласцей, блізкія па велічыні да r_α (абазначаюць r_e^h).

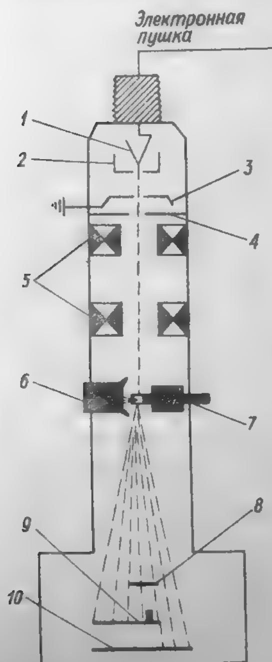
Такім чынам, новая методыка дазваляе атрымліваць з эксперыментальных даных па газавай электронаграфіі структурныя параметры, пазбаўленыя вагальных эфектаў. Акрамя таго, пры выкарыстанні толькі вынікаў электронаграфічных эксперыментаў, можна вывучаць самі эфекты, а менавіта: сілавыя палі і частоты ваганняў малекул. Магчыма сумеснае выкарыстанне электронаграфічных і спектральных даных для карэктнага вызначэння структурных і сілавых пастаянных малекул.

Для аналізу структуры малекул з ваганнямі вялікай амплітуды агульная методыка ў наш час толькі распрацоўваецца.

18.3. АПАРАТУРА ЭЛЕКТРОНАГРАФІЧНАГА ЭКСПЕРЫМЕНТУ

У аснову работы электронаграфа пакладзена з'ява *дыфракцыі электронных хваль на малекулярнай структуры рэчываў.* Прынцыповая схема электронаграфа для даследавання будовы малекул у газавай фазе (рыс. 18.3.1) уключае наступныя асноўныя вузлы: электроннааптычную (асвятляльную) і вакуумную сістэмы, фотакамеру з сектарным устройствам, выпарнік з лавушкай для вымарожвання пары.

Электронна-аптычная сістэма прызначана для стварэння монахраматычнага сыходнага пучка быстрых электронаў. Яна складаецца з электроннай пушкі з браніраваным вывадам, факусіруючых электрамагнітных (кандэнсарных) лінз з полюснымі наканечнікамі, блокаў механічнай і электрамагнітнай юсціроўкі электроннага прамяня і электрычнай схемы сілкавання. Крыніцай электронаў служыць вальфрамавая V-падобная нітка, якую змяшчаюць унутр упраўляючага (венельтава) цыліндра і награваюць электрычным токам высокай частаты. Для паскарэння электронаў, эмітаваных катодам, на гэты вузел падаецца адмоўнае адносна заземленага анода высокае (40—100 кВ) стабілізаванае напружанне.



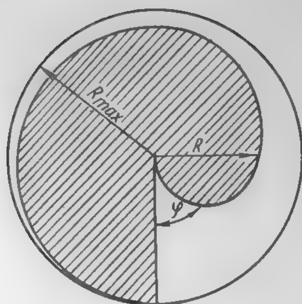
Рыс. 18.3.1. Прынцыповая схема электронаграфа для даследавання пароў рэчываў:
1 — катод; *2* — упраўляючы электрод; *3* — анод; *4* — дыяфрагма; *5* — электрамагнітныя лінзы; *6* — лавушка; *7* — выпарнік; *8* — флуарэсцыруючы (рухомы) экран; *9* — сектар; *10* — фотапласцінка.

Сістэма катод — венельтавы цыліндр — анод, што дзейнічае як электрастатычная лінза, факусіруе пучок электронаў у невялікую пляму, якая праектуецца адной або дзвюма кандэнсарнымі лінзамі на флюарэсцыруючы экран. У залежнасці ад патэнцыялу зрушэння на кіруючым цыліндры, сілы току ў электрамагнітных лінзах і дыяметра дыяфрагм у іх полюсных наканечніках можна атрымаць на флюарэсцыруючым экране фотакамеры пляму дыяметрам 10^{-4} м. Плоскапаралельны і калімаваны электронны прамень з дапамогай блока электрамагнітнай юсціроўкі, які складаецца з двух узаемна перпендыкулярных саленоідаў, накіроўваецца па восі прыбора.

Вакуумная сістэма ў электронаграфе дазваляе атрымаць разраджэнне $1—5 \cdot 10^{-3}$ Па. Яна складаецца з фарвакуумнай ступені, якая стварае перапад ціску ад атмасфернага да 1 Па дзякуючы выкарыстанню механічнай масленай помпы, і высакавакуумнай ступені, якая забяспечвае перапад ад 1 да 10^{-3} Па з дапамогай дыфузійных парамасленых помпаў. Вакуум вымяраюць іанізацыйнатэрмапарнымі вакуумметрамі.

Наступная састаўная частка электронаграфа — *фотакамера з сектарным устройствам.* Дыфракцыйная карціна, што атрымліваецца пры рассеянні электронаў на струмені пары даследуемага рэчыва, рэгіструецца часцей за ўсё на фотапласцінку. Для гэтага электронаграф забяспечаны фотакамерай, якая складаецца з фотамагазіна, экспанометра і механізма перамяшчэння фотапласцінак. Адна з асаблівасцей электронаграфічнага эксперыменту — рэзкае змяншэнне інтэнсіўнасці рассеяння электронаў з павелічэннем вугла рассеяння, па гэтай прычыне вобласць змянення інтэнсіўнасці рассеяння дастаткова вялікая, а абмежаваная шырыня фотапласцінкі дазваляе зарэгістраваць яе толькі ў невялікім інтэрвале вуглоў рассеяння. Астатняя частка дыфракцыйнай карціны трапляе ў вобласць недатрымак і ператрымак. У сувязі з гэтым у фотакамеры, непасрэдна над фотапласцінкай, устанаўліваюць *сектарнае ўстройства*, якое па зададзеным законе змяняе інтэнсіўнасць рассеяных электронаў перад рэгістрацыяй. Гэта дазваляе расшырыць вобласць вуглоў рассеяння. У ёй дыфракцыйная карціна можа быць зарэгістравана адной і той жа фотапласцінкай.

Сектарнае ўстройства ўяўляе сабой металічны дыск з выразам, вугал раскрывання яго прапарцыянальны нейкай ступені вугла рассеяння. Форму аднапялёсткавага сектара (рыс. 18.3.2) у палярных каардынатах апісваюць ураўненнем



Рыс. 18.3.2. **Форма аднапялёсткавага сектара.**

$$R^n = R^n_{max} \frac{\varphi}{360},$$

а двухпялёсткавага

$$R^n = R^n_{max} \frac{\varphi}{180},$$

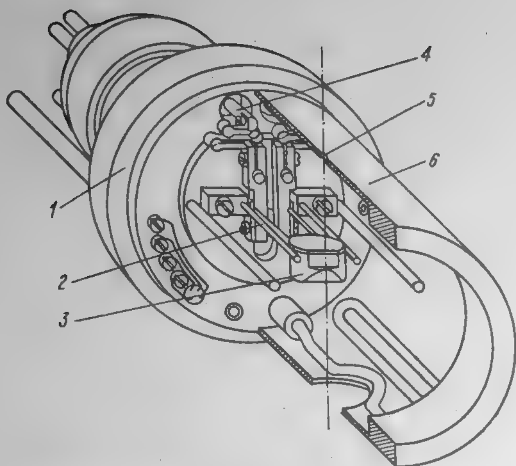
дзе φ — азімутальны вугал; R — радыус сектара пры вугле раскрывання φ; R_{max} — максімальны радыус; n — лік натуральнага рада (сектары з $n=3$ называюць кубічнымі).

Калі вось вярчэння сектара сумясціць з напрамкам электроннага праменя, то экспазіцыя фотапласцінкі, перад якой верціцца сектар, будзе плаўна павялічвацца ад цэнтра да перыферыі электронаграмы па законе, задаваемым формай сектара, кампенсуючы змяншэнне інтэнсіўнасці рассеяння электронаў. Прымяненне сектара прыводзіць да больш выразнага выяўлення асаблівасцей малекулярнага рассеяння на вялікіх вуглах. Аднак для малых вуглоў рассеяння выраз сектара вузкі, і па прычыне тэхнічных цяжкасцей адносная хібнасць пры яго вырабе вялікая. Таму, каб атрымаць дыфракцыйную карціну ад мінімальна магчымага вугла рассеяння да максімальнага і звесці да мінімуму памылкі за кошт сектара ў вобласці малых вуглоў рассеяння, электронаграмы здымаюць з дзвюх ці трох адлегласцей сапло ампулы — фотапласцінка. Максімальна наблізіўшы пялёсткі сектара да фотапласцінкі, можна паменшыць уплыў дыфракцыі на краях сектара, а таксама адрозненне паміж сапраўднай функцыяй сектара і яе праекцыяй на фотапласцінку.

Струмень пары вывучаемага рэчыва патрэбнай шчыльнасці ствараецца і фармуецца выпарнікам* (рыс. 18.3.3). Для атрымання электронаграм добрай якасці пругкасць пары ў струмені павінна быць аптымальнай — 130—1300 Па. Пара даследуемага злучэння пасля праходжання вобласці дыфракцыі вымарожваецца спецыяльнай лавушкай, якая ахалоджваецца вадкім азотам. Ампулу з рэчывам награюць да тэмпературы 1480 К цеплавым выпраменьваннем распаленых катодаў выпарніка, г. зн. радыя-

---

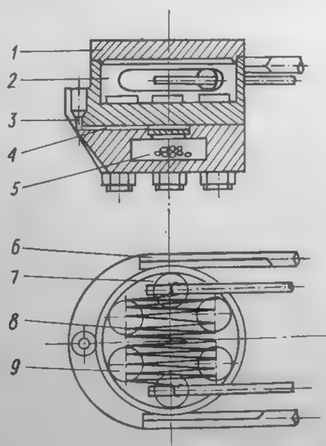
* Паказаныя на рыс. 18.3.3 і 18.3.4 выпарнік і ампула сканструяваны ў лабараторыі газавай электронаграфіі МДУ.



Рыс. 18.3.3. Выпарнік:
1 — корпус; *2* — нож для фіксацыі ампулы; *3* — ампула; *4* — токаўводы; *5* — адтуліна для праходу электроннага прамяня; *6* — ахаладжаемая вадой абалонка.

цыяй. Для нагрэву рэчыва да больш высокіх тэмператур выкарыстоўваюць *метад электроннай бамбардзіроўкі*, сутнасць якога заключаецца ў наступным. Электроны, эмітуемыя нагрэтымі катодамі, паскараюцца ў полі з напружаннем 500—2000 В у напрамку да ампулы (якая з'яўляецца анодам) і пры сутыкненні аддаюць ёй сваю энергію, награваючы змешчанае ў ёй даследуемае рэчыва.

Ампула (рыс. 18.3.4) мае два каналы: адзін (сапло ампулы) — дыяметрам $3 \times \times 10^{-4}$ м для выхаду пары вывучаемага рэчыва, другі — дыяметрам $\approx 10^{-3}$ м для праходу электроннага прамяня. Становішча сапла ампулы ў час здымак кантралюецца з дапамогай мікра-



Рыс. 18.3.4. Ампула выпарніка:
1 — накрыўка ампулы; *2* — гняздо награвальніка; *3* — канал для праходу электроннага прамяня; *4* — канал для выхаду пары даследуемага рэчыва; *5* — камера з даследуемым рэчывам; *6* — нож для фіксацыі ампулы; *7* — трымальнік награвальніка; *8* — награвальнік; *9* — злучальныя балты.

скопа, забяспечанага акуляр-мікраметрам. У залежнасці ад уласцівасцей даследуемага рэчыва ампулу вырабляюць з медзі, малібдэну, плаціны ці нікелю. Пры дапамозе дзвюх востра заточаных іголак (нажоў) яе ўстанаўліваюць у ахалоджаным корпусе выпарніка на спецыяльным трымальніку. Тэмпературу сапла ампулы ў час здымак электронаграм вымяраюць тэрмапарай ці аптычным піраметрам.

Уплыў электрычнага поля выпарніка на электронны прамень і дыфракцыйную карціну практычна выключаны па прычыне сілкавання ампулы пастаянным токам і сіметрычнага размяшчэння ўбудаваных у ампулу біфілярных катодаў. Паколькі пры высокіх тэмпературах светлавое выпраменьванне распаленых дэталей выпарніка таксама ўздзейнічае на эмульсію фотапласцінкі, для яе аховы выкарыстоўваюць розныя метады, якія дазваляюць аддзяліць светлавую састаўляючую ад рассеяных электронаў. У практыцы найбольш шырока распаўсюджаны метад паліву фотаэмульсіі чорнай тушшу, якую перад праяўленнем фотапласцінкі змываюць вадой.

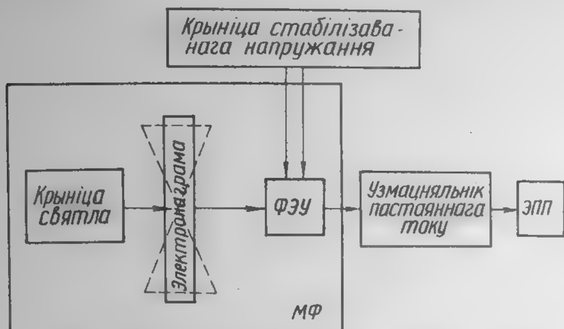
18.4. МІКРАФОТАМЕТРЫРАВАННЕ ЭЛЕКТРОНАГРАМ

З мэтай аб'ектыўнай ацэнкі інтэнсіўнасці рассеяння электронаў электронаграмы даследуемага злучэння (рыс. 18.4.1) фотаметрыруюць па некалькіх радыусах ці дыяметрах з пакалыханнем адносна цэнтру дыфракцыйнай карціны так, каб асобныя дэфекты фотаэмульсіі, абумоўленыя яе неаднароднасцю, забруджваннем і драпінамі, усярэдні-

Рыс. 18.4.1. Электронаграма пары оксітэтрахларыду вальфраму.

валіся ў некаторым сектары электронаграмы, размеры якога выбіраюцца загадзя.

Фотаметрыраванне — гэта вымярэнне з дапамогай фатометра паглынання светлавога патоку, што праходзіць праз электронаграму. Схема мікрафотаметрычнай устаноўкі прыведзена на рыс. 18.4.2. Прынцып дзеяння гэтай устаноўкі заключаецца ў наступным. Святло ад лямпы,



Рыс. 18.4.2. Блок-схема мікрафотаметрычнай устаноўкі.

прайшоўшы фотаметрычны ўчастак электронаграмы, якая хістаецца, трапляе на святлоадчувальны слой ФЭУ, узбуджаючы ў ім фотаток. Ток ад ФЭУ трапляе на ўзмацняльнік пастаяннага току, а затым на электронны пішучы патэнцыяметр (ЭПП). Адхіленне пяра ЭПП прапарцыянальна фотатоку, што ўзнікае ў ФЭУ; гэты ток у сваю чаргу прапарцыянальны светлавому патоку, які падае на ФЭУ, а велічыня светлавога патоку залежыць ад аптычнай шчыльнасці фотаметрыруемага ўчастка электронаграмы.

На аснове мікрафотаметрычных запісаў можна разлічыць шчыльнасці пачарнення фотапласцінкі, а затым пералічыць іх у велічыні, прапарцыянальныя інтэнсіўнасці рассеяных электронаў. Для гэтага па флуктуацыях мікрафотаметрычнага запісу праводзяць плаўную крывую і праз пэўны інтэрвал па восі абсцыс счытваюць ардынаты мікрафотаметрычнай крывой. Пункты адліку па восі абсцыс Э (так званыя *рэперныя пункты*) у выглядзе штрыхоў пяром самапісца наносяць на мікрафотаметрычную крывую праз кожныя $5 \cdot 10^{-4}$ ці $2{,}5 \cdot 10^{-4}$ м у маштабе электронаграмы. Шчыльнасць пачарнення разлічваюць па формуле

$$P = \lg \frac{y_0}{y_i},$$

дзе y_0 — адлегласць паміж «светлавой» (запіс вуалі) і «цемнавой» (пры закрытым фотаэлектронным умножніку) лініямі; y_i — велічыня адхілення пяра самапісца ад «цемнавой» лініі ў дадзеным пункце электронаграмы.

Калі інтэрвал шчыльнасцей пачарнення фотапласцінкі невялікі ($p < 1$ па шкале D), то лічаць, што інтэнсіўнасць рассеяных электронаў прама прапарцыянальна шчыльнасці пачарнення.

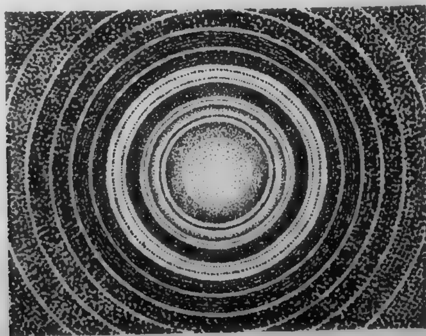
Такім чынам, табліцы ардынат мікрафотаметрычных запісаў, з кожнай з якіх супастаўлены канстанты прыбора (даўжыня хвалі электронаў λ, адлегласць сапло ампулы— фотапласцінка L, вуглавыя каардынаты пачатку x_0 і канца x_n мікрафотаметрычных запісаў і г. д.), па сутнасці з'яўляюцца зыходным матэрыялам для разліку эксперыментальных крывых інтэнсіўнасці $I(s)$, а затым і $sM(s)$.

У электронаграфічным эксперыменце даўжыню хвалі электронаў вызначаюць, як правіла, на аснове электронаграм крышталічнага стандарту (напрыклад, ZnO, NH_4Cl, $TlCl$) па ўраўненні Вульфа — Брэга

$$n\lambda = 2d \sin \frac{\theta}{2},$$

дзе n — парадак адбіцця; d — міжплоскасныя адлегласці; θ — вугал рассеяння.

Для разліку $\sin \frac{\theta}{2}$ на электронаграмах крышталічнага стандарту (рыс. 18.4.3) вымяраюць дыяметры найбольш



Рыс. 18.4.3. Электронаграма аксіду хрому.

інтэнсіўных кольцаў, у выпадку ZnO — 4-га, 5-га і 6-га. Зыходзячы з таго, што пры малых вуглах рассеяння

$$\sin\frac{\theta}{2} \approx \operatorname{tg}\frac{\theta}{2} = \frac{D}{4l_к}$$

(дзе D — дыяметр кольца на электронаграме крышталя; $l_к$ — адлегласць ад крышталя да фотапласцінкі), знаходзяць велічыню λ для ўказаных вышэй кольцаў, лічачы прыведзеныя міжплоскасныя адлегласці d/n роўнымі 0,191, 0,162 і 0,147 нм адпаведна. Вуглавыя каардынаты мікрафотаметрычнай крывой знаходзяць па формуле

$$s_i = \frac{4\pi}{\lambda}\left(\frac{\sqrt{1+B_i^2}-1}{\sqrt{1+B_i^2}}\right)^{1/2}, \quad B_i = \frac{x_i}{L},$$

дзе x_i — каардыната восі абсцыс мікрафотаметрычнай крывой; L — адлегласць сапло ампулы — плоскасць фотапласцінкі.

18.5. ТЭАРЭТЫЧНЫЯ АСНОВЫ РАСШЫФРОЎКІ ЭЛЕКТРОНАГРАМ

Сучасны электронаграфічны эксперымент уяўляе сабой цэлы комплекс працэдур, звязаных з перапрацоўкай вялікага аб'ёму інфармацыі, і немагчымы без самага шырокага выкарыстання хуткадзейных электронных вылічальных машын. Найбольш працаёмкая стадыя — расшыфроўка электронаграм малекул — ажыццяўляецца ў тры этапы: 1) першасная апрацоўка — вылучэнне і ўдакладненне эксперыментальнай малекулярнай складальнай інтэнсіўнасці рассеяння электронаў $sM_{эксп}(s)$; 2) папярэдняя інтэрпрэтацыя $sM_{эксп}(s)$ або яе сінус-ператварэнне Фур'е з пункту гледжання структуры даследуемай малекулы (пошук папярэдняй мадэлі малекулы); 3) удакладненне структурных параметраў вывучаемай малекулы.

Поўная інтэнсіўнасць рассеяння (рыс. 18.4.3) з'яўляецца сумай дзвюх складальных:

$$I_{тэар}(s) = I_{мал}(s) + I_{ат}(s),$$

адну з якіх $I_{ат}(s)$ можна загадзя разлічыць з высокай ступенню дакладнасці, аднак выдзеліць малекулярную $I_{мал}(s)$ складальную вельмі цяжка. Гэта абумоўлена тым, што эксперыментальная інтэнсіўнасць рассеяння ўтрымлівае яшчэ і пабочнае рассеянне (на дэталях апаратуры, малекулах астаткавага газу, а таксама няпругкае і мнага-

кратнае рассеянне на струмені пары даследуемага рэчыва і да т. п.). Акрамя таго, на фотапласцінцы рэгіструецца інтэнсіўнасць рассеяння,ператвораная сектарам, што ўстаноўлены перад фотапласцінкай. Таму недакладнасці вызначэння сектарнай функцыі, а таксама недакладнасці пры пераліку шчыльнасцей пачарнення фотапласцінкі ў інтэнсіўнасці рассеяных электронаў прыводзяць да ўзнікнення так званай мультыплікатыўнай хібнасці $K(s)$, з-за якой нельга разлічыць функцыю $I_{ат}(s)$, нават калі добра вядомы функцыі, што складаюць $I_{ат}(s)$.

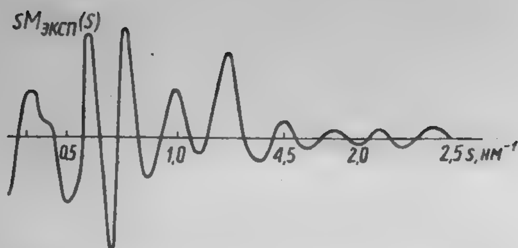
З улікам адытыўнай хібнасці $B(s)$, выкліканай пабочным рассеяннем, поўную эксперыментальную інтэнсіўнасць рассеяння вызначаюць выразам

$$I_{эксп}(s)=K(s)\,[I_{мал}(s)+I_{ат}(s)+B(s)]. \qquad (18.6)$$

Неабходна адзначыць, што функцыі, якія ўваходзяць ва ўраўненне (18.6), маюць розны характар змянення. Атамная адлегласць, як паказваюць разлікі, уяўляе сабой манатонную функцыю, якая хутка памяншаецца з ростам вугла рассеяння. Гэта функцыя вызначаецца размеркаваннем электроннай шчыльнасці паблізу ад ядзер малекулы і не залежыць ад геаметрычнай канфігурацыі. Малекулярнае рассеянне ўяўляе сабой суму сінусаідальных функцый рознай частаты. Эмпірычна было ўстаноўлена, што функцыі $K(s)$ і $B(s)$ маюць такі ж характар змянення, што і атамнае рассеянне. У сувязі з гэтым фон* электронаграмы, які манатонна памяншаецца ад цэнтра да перыферыі дыфракцыйнай карціны, вызначаецца функцыямі $K(s)$, $B(s)$ і $I_{ат}(s)$. На адрозненні ўласцівасцей гэтых функцый і функцыі $I_{мал}(s)$ грунтуюцца ў асноўным усе метады вылучэння малекулярнай складальнай інтэнсіўнасці рассеяння.

Паколькі многія фактары, што вызначаюць функцыі $K(s)$ і $B(s)$, носяць выпадковы характар, задача вылучэння $sM(s)$ (рыс. 18.5.1) можа быць рэшана толькі прыблізна. Калі абумоўленая сектарам функцыя $K(s)$ знойдзена загадзя па стандартным рэчыве, напрыклад аргоне, то для выдзялення $sM(s)$ неабходна ўлічыць від пабочнага рассеяння. Пры рашэнні такой задачы на ЭВМ пабочнае рассеянне *апраксіміруюць*, як правіла, экспанентай ці паліномам невысокай ступені, каэфіцыенты якога вызначаюць *метадам найменшых квадратаў*. Калі ж

* Пад фонам у газавай электронаграфіі разумеюць сумарнае рассеянне, не звязанае з геаметрычнай структурай малекулы.



Рыс. 18.5.1. Крывая малекулярнай складальнай інтэнсіўнасці рассеяння $sM(s)$ для малекулы MoO_2Cl_2.

эксперымент пастаўлены такім чынам, што пабочнае рассеянне адсутнічае або вымерана і ўлічана, то, падзяліўшы левую і правую часткі роўнасці (18.6) на $I_{ат}(s)$, будзем мець

$$\frac{I_{эксп}(s)}{I_{ат}(s)} = K(s)\,[M(s)+1].$$

Тады, дапусціўшы, што $K(s)I_{ат}(s) = G(s)$, атрымаем

$$M(s) = \frac{I_{эксп}(s) - G(s)}{G(s)}$$

або

$$sM(s) = s\,\frac{I_{эксп}(s) - G(s)}{G(s)}.$$

Функцыя $G(s)$ з'яўляецца рэальным фонам мікрафотаметрычнага запісу электранаграмы. Паколькі аб'ектыўны алгарытм лініі фону $G(s)$ дагэтуль невядомы, то на практыцы прыблізную лінію фону знаходзяць або эмпірычна графічным спосабам, або на ЭВМ шляхам апраксімацыі рознымі аналітычнымі выразамі. У апошнія гады развіты алгарытмы знаходжання функцыі фону на аснове тэорыі сплайнаў, г. зн. згладжваючых функцый.

Поўная лінія фону $G(s)$ нярэдка мае складаны выгляд, і аналітычная апраксімацыя яе выклікае цяжкасці. У гэтым выпадку яе можна вызначыць графічным шляхам. Практыка даследавання структуры малекул электронаграфічным метадам паказала, што лінія фону, якую праводзяць графічна, павінна ўяўляць сабой плаўную манатонную лінію, што праходзіць прыкладна пасярэдзіне асцыляцый крывой $I_{эксп}(s)$. Іншым разам гладкую лінію фону можна правесці паміж максімумамі і мінімумамі мікрафотаметрычнай крывой так, каб пляцоўка, абмежа-

ваная гэтай крывой у дадатнай вобласці, была прыблізна роўнай яе плошчы ў адмоўнай вобласці. Існуюць і іншыя прыёмы правядзення лініі фону.

Аднак усе вядомыя варыянты графічнага і аналітычнага вызначэння лініі фону ў некаторай меры адвольныя, і функцыя $sM_{эксп}(s)$, вылучаная такім шляхам, на некаторых адрэзках можа перакрывацца выпадковай функцыяй $s\Delta M(s)$, абумоўленай перш за ўсё адхіленнем эксперыментальнай лініі фону ад сапраўднай. Функцыя $s\Delta M(s)$ можа сказіць інфармацыю аб структурных параметрах, што ўтрымліваецца ў крывой $sM_{эксп}(s)$, і прывесці да памылак структурнага вызначэння, таму яе неабходна выключыць з гэтай крывой. Многія з вядомых метадаў выключэння хвалі памылак з функцыі $sM_{эксп}(s)$ заснаваны на выкарыстанні агульных уласцівасцей функцый $sM(s)$, $G(s)$, $s\Delta M(s)$ і інтэгральных пераўтварэнняў Фур'е. Разгледзім адзін з такіх метадаў.

Паколькі $sM^0_{эксп}(s)$ утрымлівае хвалю памылак $s\Delta M(s)$, у яе сінус-пераўтварэнні таксама заключана хваля памылак $r\Delta D(r)$:

$$\int_0^\infty sM^0_{эксп}(s)\sin srds=\int_0^\infty sM_{эксп}(s)\sin srds+\int_0^\infty s\Delta M(s)\sin srds=$$
$$=rD_{эксп}(r)+r\Delta D(r).$$

З прынцыпа «неадмоўнасці» інтэгральных пераўтварэнняў Фур'е вынікае, што

$$\int_0^\infty sM^0_{эксп}(s)\sin srds=\begin{cases} r\Delta D_{эксп}(r) \text{ пры } r_{min}\geqslant r\geqslant r_{max}, \\ r\Delta D_{эксп}(r)+rD_{эксп}(r) \text{ пры } r_{min}\leqslant r\leqslant r_{max}.\end{cases}$$

Таму для таго, каб знайсці ўдакладненую функцыю прыведзенай малекулярнай складальнай інтэнсіўнасці рассеяння, аналізуюць хвалю памылак $r\Delta D_{эксп}(r)$ у абласцях $r<r_{min}$ і $r>r_{max}$. Затым крывую $r\Delta D_{эксп}(r)$ апраксіміруюць нейкім выразам тыпу:

$$r\Delta D_a(r)=\sum B_k\exp[-b_kr^2]\sin s_kr,$$

які не мае вялікага ліку экстрэмумаў. Падборам або адным з аналітычных метадаў знаходзяць такія канстанты апраксіміруючага выразу B_k і b_k, каб $r\Delta D_a(r)$ найлепшым чынам узгадняліся з $r\Delta D_{эксп}(r)$ у вобласці $r_{min}>r>r_{max}$. Замяніўшы $r\Delta D_{эксп}(r)$ у вобласці $r_{min}<$

$< r < r_{max}$ выразам $r\Delta D_a(r)$, можна вызначыць хвалю памылак $s\Delta M(s)$ па ўраўненні

$$s\Delta M_{\text{эксп}}(s) = \int_0^{r_{min}} r\Delta D_{\text{эксп}}(r) \sin srdr + \int_{r_{min}}^{r_{max}} r\Delta D_a(r) \sin srdr +$$

$$+ \int_{r_{max}}^{\infty} r\Delta D_{\text{эксп}}(r) \sin srdr.$$

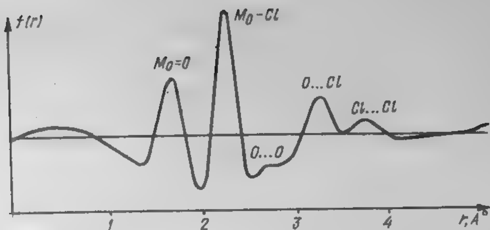
Ведаючы $s\Delta M(s)$, знаходзяць удакладненую функцыю прыведзенай малекулярнай складальнай інтэнсіўнасці рассеяння.

Неабходна адзначыць, што метады ўдакладнення $sM_{\text{эксп}}(s)$, заснаваныя на інтэгральных пераўтварэннях Фур'е, утрымліваюць некаторыя неазначальнасці і ў наш час маюць абмежаванае прымяненне.

Даныя электронаграфічнага эксперыменту ўяўляюць сабой сістэму трансцэндэнтных ураўненняў адносна зыходных структурных параметраў. З-за адсутнасці метадаў рашэння такіх ураўненняў у газавай электронаграфіі агульнапрынятым з'яўляецца вызначэнне структуры малекулы на аснове ўдакладнення папярэдне ацэненых або прыбліжана замераных параметраў (папярэдняя мадэль). Пры пошуку папярэдняй мадэлі шырока выкарыстоўваюць вынікі даследаванняў, атрыманыя іншымі эксперыментальнымі метадамі, электронаграфічныя даныя для роднасных злучэнняў, а таксама заканамернасці тэорыі хімічнай будовы. Так, даныя па дыпольных момантах і вагальных спектрах дазваляюць устанавіць тып сіметрыі даследуемай малекулы. Каштоўную інфармацыю можна атрымаць з аналізу функцый

$$f_{\text{эксп}}(r/s_{min}s_{max}).$$

Абсцысы пікаў крывой $f(r)$ (рыс. 18.5.2) вызначаюць значэнні найбольш верагодных між'ядзерных адлегласцей. Пры гэтым з бліжніх пікаў атрымліваюць інфармацыю аб даўжынях сувязей паміж непасрэдна звязанымі атамамі, а з дальніх — адлегласці паміж звязанымі атамамі. Сукупнасць знойдзеных між'ядзерных адлегласцей вызначае і валентныя вуглы. Іншым разам, калі на крывой радыяльнага размеркавання кожнай між'ядзернай адлегласці адпавядае індывідуальны неперакрыты пік, магчыма прамая інтэрпрэтацыя з пункту гледжання структуры даследуемай малекулы. Для шмататамных малекул, калі



Рыс. 18.5.2. Крывая радыяльнага размеркавання $f(r/s_{min}, s_{max})$ для малекулы MoO_2Cl_2.

маюцца дзве (або некалькі блізкіх па значэнні) між'ядзерныя адлегласці, пікі крывой $rD(r)$ ці $f(r)$, не раздзяляючыся паасобку, перакрываюцца, і расшыфроўка структуры складаная. Пры гэтым у выніку аналізу крывой радыяльнага размеркавання атрымліваюць толькі частковую інфармацыю аб структурных параметрах.

У такіх выпадках наступным этапам вызначэння геаметрычных параметраў малекулы з'яўляецца прамое параўнанне эксперыментальнай і тэарэтычнай крывых $sM(s)$, разлічаных для розных пробных мадэлей вывучаемай малекулы. Пры супастаўленні крывых $sM(s)$ параўноўваюць лік максімумаў і мінімумаў, іх форму, адпаведнасць па восі абсцыс, а таксама выдзяляюць асаблівасці дадзенай крывой (пункты перагібу, ступенькі і г. д.). Такі метад расшыфроўкі электронаграм называюць *метадам паслядоўных набліжэнняў*. У рамках гэтага метаду лепшай лічаць тую мадэль, для якой функцыя $sM_{тэар}(s)$ найбольш блізкая да эксперыментальнай.

Пры пошуку папярэдняй мадэлі вельмі важна ўстанавіць аднназначнасць структурнага вызначэння. Іншым разам складаны характар ваганняў ядзер у малекуле, а таксама хібнасць пры знаходжанні малекулярнай складальнай інтэнсіўнасці рассеяння не дазваляе гэта зрабіць на аснове дадзенага структурнага эксперыменту. Так, пры даследаванні плоскіх або лінейных фрагментаў малекулы (з пункту гледжання аднаго структурнага эксперыменту) роўная верагоднасць лінейнай мадэлі з нізкімі частотамі і вуглавой — з высокімі. Пробныя значэнні сярэдніх амплітуд ваганняў у некаторых выпадках могуць быць ацэнены па спектральных даных або запазычаны ад вывучаных злучэнняў, што ўтрымліваюць тыя ж пары ядзер. Прыблізныя значэнні параметраў выбранай мадэлі (або мадэ-

лей) удакладняюць на наступнай стадыі структурнага аналізу.

Найбольш распаўсюджаны метад удакладнення параметраў папярэдняй мадэлі — *знаходжанне мінімуму функцыянала*

$$Y(s) = \sum \omega(s_j)[s_j M_{\text{эксп}}(s_j) - \theta s_j M_{\text{тэар}}(s_j)]^2 \qquad (18.7)$$

па метадзе найменшых квадратаў, дзе

$$\theta = \frac{\sum_{j=1}^{N} [s_j M_{\text{эксп}}(s_j) s_j M_{\text{тэар}}(s_j)]}{\sum_{j=1}^{N} [s_j M_{\text{тэар}}(s_j)]^2}.$$

Тут $\omega(s_j)$ — вагавая функцыя; θ — каэфіцыент нарміроўкі.

Аднак паверхня гэтага функцыянала ў агульным выпадку мае некалькі мінімумаў, з якіх толькі самы глыбокі *(глабальны)* адпавядае сапраўдным значэнням структурных параметраў. Менш глыбокія *(лакальныя)* мінімумы павінны быць адкінуты. Пошук глабальнага мінімуму рэалізуе *метад сеткі*, з дапамогай якога праглядаецца ўся паверхня функцыянала (18.7) для ўсіх магчымых значэнняў удакладняемых параметраў. Тым не менш практычнае выкарыстанне яго абмежавана магчымасцямі лічбавых электронна-вылічальных машын. Да ліку паўглабальных належыць *метад матэрыяльнага пункта*. У ім шукаемыя параметры прымаюцца за каардынаты матэрыяльнага пункта, што рухаецца па паверхні мінімізуемага функцыянала. Пад уздзеяннем умоўнай сілы цяжару пункт імкнецца трапіць у вобласць мінімуму функцыянала.

Усе астатнія метады лакальныя і ўдакладняюць становішча таго ці іншага мінімуму, які іншым разам можа не быць глабальным. Іх паспяхова выкарыстоўваюць толькі ў выпадку, калі вядома дастаткова добрае прыбліжэнне да структуры даследуемай малекулы. Гэта метады пачарговага ўдакладнення параметраў, найхутчэйшага спуску і інш. Сярод іх найбольш распаўсюджаны *метад мінімізацыі функцыянала* (18.7) па схемах Ньютана — Гауса і Ньютана — Рафсона. Пры гэтым пасля раскладання ў рад Тэйлара выразу (18.7) для $sM(s)$ і ігнаравання ўсімі членамі, пачынаючы з квадратычнага, узнікае сістэма

лінейных ураўненняў адносна шукаемых параметраў. Гэту сістэму рашаюць вядомымі метадамі, што пры прымяненні і ітэрацыйнай працэдуры дазваляе ўдакладняць значэнні структурных параметраў. Вартасцю дадзенага метаду разам з удакладненнем геаметрычных параметраў з'яўляецца магчымасць ацаніць велічыню выпадковай памылкі пры іх вызначэнні.

Колькаснымі крытэрыямі ступені адпаведнасці эксперыментальных даных тэарэтычным могуць быць *індэкс адрознівання*

$$i=\frac{sM_{\text{эксп}}(s)}{sM_{\text{тэар}}(s)}$$

(у ідэальным выпадку $i=1$), *фактар дакладнасці*

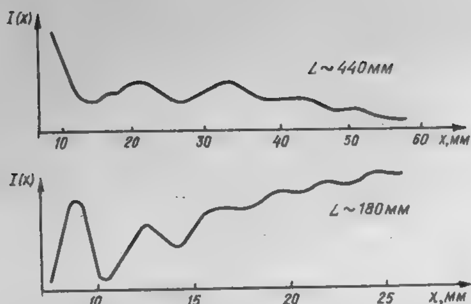
$$R=\frac{\sum\limits_{k=1}^{N}\omega(s_k)[s_kM_{\text{эксп}}(s_k)-\theta s_kM_{\text{тэар}}(s_k)]^2}{\sum\limits_{k=1}^{N}\omega(s_k)[s_kM_{\text{эксп}}(s_k)]^2}\cdot 100\ \%$$

і велічыня, называемая *нарміраваным сярэднеквадратычным адхіленнем,*

$$Q=\{\sum_{k=1}^{N}\omega(s_k)[s_kM_{\text{эксп}}(s_k)-\theta s_kM_{\text{тэар}}(s_k)]^2/$$
$$/\sum_{k=1}^{N}\omega(s_k)[s_kM_{\text{эксп}}(s_k)]^2\}^{1/2},$$

якая пры адсутнасці памылак роўна нулю. Аднак на практыцы гэтага амаль не назіраюць, бо эксперыментальную прыведзеную малекулярную складальную інтэнсіўнасці рассеяння вызначаюць з некаторымі памылкамі.

У якасці прыкладу коратка разгледзім ход аналізу электронаграфічных даных малекулы $WOBr_4$. На рыс. 18.5.3 прыведзена электронаграма, атрыманая ў інтэрвале зваротных вуглоў рассеяння $s=2{,}0\div16{,}4\cdot10^{-10}$ м$^{-1}$ на мадэрнізаваным электронаграфе ЭГ-100а пры тэмпературы сапла ампулы выпарніка 473 К, паскараючым напружанні 40 кВ і адлегласці ад аб'екта рассеяння да фотапласцінкі 0,18 м. Ціск пары $WOBr_4$ пры ўказанай тэмпера туры складаў $1{,}6\cdot10^3$ Па. З атрыманых электронаграм адбіраюць лепшыя (без пашкоджанняў фотаэмульсіі і з аптымальнымі экспазіцыямі) для аперацыі мікрафотамет-



Рыс. 18.5.3. Мікрафотаграмы электронаграмы пароў $WOBr_4$.

рыравання (гл. параграф 18.4), з дапамогай якой можна вымяраць шчыльнасці пачарнення фотапласцінкі па амплітудзе адхілення пяра электроннага пішучага прыбора (самапісца). Мікрафотаграма малекулы $WOBr_4$ прыведзена на рыс. 18.5.3. Далей шчыльнасці пачарнення пераводзяць у абсалютныя інтэнсіўнасці. Для гэтага адбіраюць шэраг мікрафотаграм, атрыманых фотаметрыраваннем шэрага электронаграм па розных радыусах ці дыяметрах, статыстычна апрацоўваюць іх на ЭВМ (з пераводам P у I, дзе P — шчыльнасць пачарнення, I — інтэнсіўнасць) і атрымліваюць амаль свабодную ад выпадковых хібнасцей поўную крывую інтэнсіўнасці рассеяння $I(s)$, якая прыведзена на рыс. 18.5.4. Ужо адзначалася, што гэта крывая ўтрымлівае як малекулярную, так і атамныя складальныя інтэнсіўнасці рассеяння. Для выдзялення малекулярнай складальнай эмпірычна, па ўмове гладкасці, праводзяць лінію фону $G(s)$. Лінія фону, праведзеная па методыцы агібаючых (гл. параграф 18.5) поўнай крывой $I(s)$ малекулы $WOBr_4$, паказана на рыс. 18.5.5. Малекулярную складальную першапачаткова атрымліваюць як

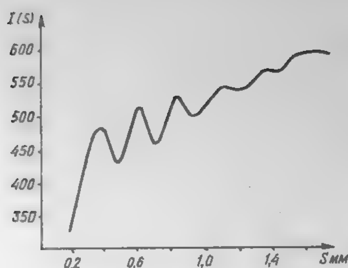
$$M(s) = \frac{I(s) - G(s)}{G(s)}.$$

Затым пры расшыфроўцы звычайна выкарыстоўваюць прыведзеную малекулярную складальную інтэнсіўнасці рассеяння $sM(s)$, якую разлічваюць па ўраўненні (18.7):

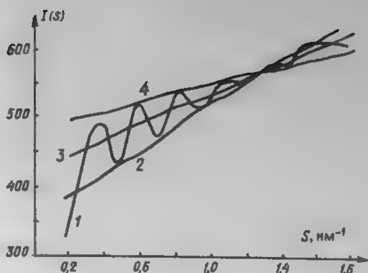
$$sM_{\text{эксп}}(s) = s\,\frac{I_{\text{эксп}}(s) - G(s)}{G(s)}.$$

і якая, як ужо было ўказана, слабей затухае.

Атрыманая такім чынам крывая прыведзенай малеку-

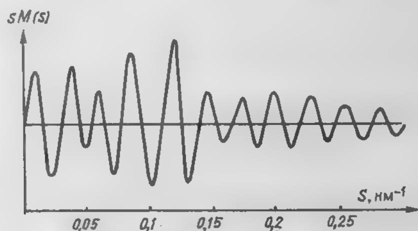


Рыс. 18.5.4. Поўная крывая інтэнсіўнасці рассеяння $I_{эксп}(s)$ малекулы $WOBr_4$.



Рыс. 18.5.5. Лінія фону $G(s)$, праведзеная па методыцы агібаючых крывой $I_{эксп}(s)$ малекулы $WOBr_4$:
1 — крывая $I_{эксп}(s)$; 2, 4 — агібаючыя $I_{эксп}(s)$; 3 — лінія фону $G(s)$.

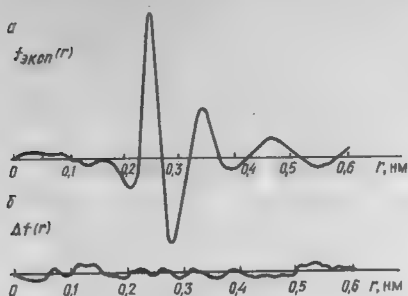
лярнай складальнай інтэнсіўнасці рассеяння змяшчае ўсю інфармацыю аб структурных параметрах. Гэта крывая паказана на рыс. 18.5.6. Далей неабходна выбраць мадэль малекулы, якая б у першым прыбліжэнні задавальняла



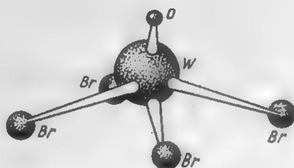
Рыс. 18.5.6. Крывая $sM_{эксп}(s)$ для малекулы $WOBr_4$.

эксперыментальным даным. Для гэтага выконваюць пераўтварэнне Фур'е $sM_{эксп}(s)$ (гл. параграфы 18.2 і 18.5) і аналізуюць назіраемае радыяльнае размеркаванне. Крывая пераўтварэння Фур'е $f(r)$ разглядаемай $sM_{эксп}(s)$ прыведзена на рыс. 18.5.7. Відаць, што ў малекуле прысутнічае шэраг між'ядзерных адлегласцей, роўных 0,170; 0,250; 0,340; 0,470 нм. Для далейшага працэсу расшыфроўкі важна выбраць аднясенне малекулярнай мадэлі да кропкавай групы сіметрыі. Па аналогіі са структурамі раней даследаваных малекул $WOCl_4$ і $MoOCl_4$ можна меркаваць, што $WOBr_4$ будзе мець сіметрыю C_{4v} (хаця нельга выключыць і сіметрыю C_{2v}). Тады прыблізная мадэль будзе мець выгляд, прадстаўлены на рыс. 18.5.8.

З рэнтгенаграфічных даных па цвёрдай фазе $WOBr_4$ вядома, што адлегласць $r(W-Br)=0{,}245$ нм. Калі аднесці пік на $f(r)$ 0,250 нм да адлегласці W—Br, то тады пік пры 0,170 нм трэба аднесці да адлегласці W—O; пры



Рыс. 18.5.7. Крывая радыяльнага размеркавання $f_{эксп}(r)$ для малекулы $WOBr_4$.

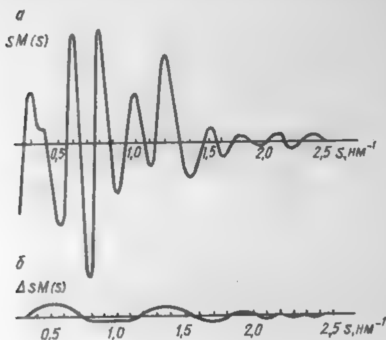


Рыс. 18.5.8. Структурная мадэль малекулы $WOBr_4$ сіметрыі C_{4v}.

0,470 нм — да адлегласці па дыяганалі квадрата Br_1, Br_2, Br_3, Br_4, ■ пры 0,340 нм пік складаны, утвораны налажэннем пікаў ад 4 адлегласцей $Br_{1(3)}$ — $Br_{2(4)}$ па старане квадрата і пікаў ад 4 адлегласцей O — Br. Раздзяліць іх можна толькі аналізам крывой $sM(s)$. Аднак гэтыя адлегласці можна ацаніць з геаметрычных суадносін. Далей неабходна ацаніць сярэднія амплітуды ваганняў пар ядзер. У адносных адзінках гэта можна зрабіць, змераўшы паўшырыню гаусавых пікаў на крывой $f(r)$; акрамя таго, можна скарыстаць даныя па вагальнай спектраскапіі, рашыўшы зваротную вагальную задачу і разлічыўшы амплітуды, якія не вельмі адчувальныя да хібнасцей у сілавых пастаянных. У якасці пачатковых прыбліжэнняў да шукаемых амплітуд можна таксама выкарыстаць амплітуды ваганняў пар ядзер падобных малекул, напрыклад $MoOCl_4$ і $WOCl_4$.

Такім чынам, мы атрымалі набор грубых даных па структуры малекулы $WOBr_4$. Іх удакладняюць шляхам аналізу крывой $sM(s)$ метадам найменшых квадратаў, рашаючы зваротную задачу рассеяння на ЭВМ, і робяць далей па ўдакладненых даных некаторую карэкцыю лініі фону пры ўмове захавання яе гладкасці (гл. параграф 18.5). У працэсе аналізу на ЭВМ рашаюць задачу рассеяння на прыбліжанай мадэлі малекулы, раз-

лічваюць $sM_{тэар}(s)$ і параўноўваюць з $sM_{эксп}(s)$. Пры гэтым шляхам вар'іравання параметраў r і l дабіваюцца мінімальнага разузгаднення гэтых крывых. Атрыманая такім чынам крывая $sM(s)$ малекулы $WOBr_4$ паказана на рыс. 18.5.9. Калі ж ёсць электранаграмы, атрыманыя ў некалькі іншай вобласці вуглоў рассеяння, але з наяўнасцю агульных участкаў з разглядаемай крывой, то, зрабіўшы з ёю тыя ж самыя аперацыі, можна атрымаць структурныя параметры, а потым аб'ядпаць два адрэзкі ў адзін



Рыс.18.5.9. Эксперыментальная крывая sM малекулы $WOBr_4$, удакладненая метадам найменшых квадратаў у супастаўленні $sM_{тэар}(s)$ з $sM_{эксп}(s)$.

(папярэдне прывёўшы іх да аднаго маштабу, г. зн. выканаўшы аперацыю нарміроўкі) і далей зноў удакладніць структурныя параметры. Атрыманыя такім чынам велічыні больш надзейныя.

У выніку для разглядаемай малекулы $WOBr_4$ знойдзены наступныя структурныя параметры: $r(W—Br)$ — 0,245 нм; $r(W—O)$ — 0,169 нм; $r(Br_1—Br_3)$ — 0,478 нм; $r(Br_1—Br_2)$ — 0,339 нм; $r(O—Br)$ — 0,327 нм; вугал OWBr — 103°; вугал Br_1WBr_2 — 87,4 °.

Метад газавай электранаграфіі ў наш час развіваецца па шляху павышэння дакладнасці вызначэння геаметрычных параметраў малекул, а таксама выкарыстання гэтага метаду для атрымання новых характарыстык.

Паколькі электроны рассейваюцца ядрамі і электроннымі абалонкамі вывучаемых малекул, можна аддзяліць ядзер-ядзерную, ядзер-электронную і электрон-электронную складальныя інтэнсіўнасці рассеяння. Гэта ў сваю чаргу дае магчымасць эксперыментальнага даследавання эфектаў электроннай карэляцыі, энергіі ўтварэння малекул, а таксама вылічэння сярэдніх значэнняў самых розных малекулярных пастаянных, такіх, як дыпольны і квадрупольны моманты, дыямагнітная і парамагнітная ўспрымальнасць і г. д.

Вядома, што ў агульным выпадку ўзаемадзеянне элек-

троннага пучка з малекуламі можа суправаджацца змяненнем не толькі напрамкаў (пругкае рассеянне), але і энергіі налятаючых электронаў з адначасовым узбуджэннем дыскрэтных або безупынных энергетычных узроўняў малекулы (няпругкае рассеянне). Атрыманыя пры гэтым даныя дазваляюць вызначыць энергіі асобных электронных ці вагальных станаў і атрымаць інфармацыю аб поўных сячэннях пругкага і няпругкага рассеяння, уласцівасцях узбуджаных электронных станаў, размеркавання момантаў імпульсаў электронаў у рассейваючым аб'ёме і да т. п.

Метад газавай электронаграфіі можа выкарыстоўвацца для вывучэння малекул пры звышгукавым выцяканні струменя пары даследуемага рэчыва, што адкрывае магчымасць даследаваць працэсы крышталізацыі злучэнняў з газавай фазы і патэнцыялы міжмалекулярнага ўзаемадзеяння. Дадзены метад можна выкарыстаць для вывучэння хімічнай раўнавагі ў газавай фазе, а таксама структур свабодных радыкалаў і іонаў, калі іх атрымаць у рассейваючым аб'ёме ў дастатковай колькасці. Існуе таксама магчымасць прымяніць метад газавай электронаграфіі для вызначэння патэнцыялаў і бар'ераў унутранага вярчэння малекул. Важным, але ў той жа час абмежаваным з'яўляецца выкарыстанне дадзенага метаду пры вызначэнні энергіі хімічных сувязей, таму што ўклад у рассеянне патэнцыялу валентных электронаў вельмі малы.

Глава 19. ПАТЭНЦЫЯЛЫ ІАНІЗАЦЫІ І ЭФЕКТЫЎНЫЯ ПАРАМЕТРЫ АТАМАЎ

Патэнцыялы іанізацыі і роднасць да электрона. Эфектыўныя квантавыя лікі і эфектыўныя зарады ядзер. Радыусы атамаў і іонаў.

19.1. ПАТЭНЦЫЯЛЫ ІАНІЗАЦЫІ

Складанасць ураўнення Шрэдзінгера не дае магчымасці строга разлічыць энергію электронаў шматэлектронных атамаў. У сувязі з гэтым распрацаваны шэраг прыбліжаных метадаў, якія патрабуюць прымянення хуткадзейных ЭВМ, аднак хібнасці атрыманых вынікаў вялікія. Таму па дакладнасці тэарэтычны разлік энергій атамных арбіталей не можа пакуль канкурыраваць з эксперыментальнымі спосабамі. Найбольш распрацаванымі і універ-

сальнымі метадамі эксперыментальнага вызначэння энергій атамных арбіталей з'яўляюцца спектраскапічныя. Спектры атамаў, як вядома, уяўляюць сабой сукупнасці серый спектральных ліній, прычым кожная з такіх серый адпавядае пераходам электронаў з розных аддаленых арбіталей (у тым ліку і з бесканечнасці) на адну з бліжэйшых да ядра. Пры гэтым самай караткахвалевай мяжы спектральнай серыі, якая характарызуе пераход электрона з бесканечнасці на бліжэйшую да ядра незанятую арбіту (пераход у асноўны стан), будзе адпавядаць выдзяленне энергіі, лікава роўнай энергіі адрыву электрона, г. зн. *энергіі іанізацыі*, або *патэнцыялу іанізацыі*

$$E_{асн}-E_{\infty}=I,$$

дзе $E_{асн}$ — энергія электрона, што знаходзіцца на бліжэйшай да ядра свабоднай арбіталі (асноўны стан); E_{∞} — энергія электрона, які знаходзіцца за межамі атама; I — энергія іанізацыі.

Калі караткахвалевай мяжы такой спектральнай серыі адпавядае частата электрамагнітных ваганняў ν_i, то энергія іанізацыі I_i можа быць вылічана зураўнення Планка

$$I_i=h\nu_i.$$

У выпадку шматэлектроннага атама такім чынам можна атрымаць энергію адрыву кожнага з электронаў, узбуджанага (выбіваемага з асноўнай арбіты) у працэсе апраменьвання. Існуюць і іншыя эксперыментальныя метады вызначэння энергіі іанізацыі атамаў, напрыклад электронны ўдар, фотаіанізацыя і інш.

Велічыня энергіі іанізацыі з'яўляецца важнай характарыстыкай хімічных элементаў, паколькі трываласць утрымання электронаў на атамных арбіталях у значнай ступені вызначае хімічныя ўласцівасці гэтых элементаў; веданне яе дазваляе глыбей зразумець асаблівасці размеркавання шчыльнасці электронных воблакаў у малекулах хімічных злучэнняў і крышталічных рашотках. Значэнні энергіі паслядоўнага адрыву электронаў ад шматэлектроннага атама істотна адрозніваюцца паміж сабой, хаця энергія прыцяжэння да ядра кожнага электрона дадзенага падузроўню аднолькавая (электрастатычнае ўзаемадзеянне ненасычаемае). Прычына гэтага заключаецца ў тым, што электроны не толькі прыцягваюцца да ядра, але і расштурхваюцца паміж сабой з-за аднайменнасці зарадаў. Таму *адрыў першага электрона патрабуе найменшай энер-*

гіі, а кожнага наступнага — усё больш узрастаючай. Асабліва рэзкага ўзрастання энергіі іанізацыі трэба чакаць пры пераходзе ад электронаў больш аддаленага ад ядра слоя да менш аддаленага.

У табл. 19.1 прыведзены іанізацыйныя патэнцыялы элементаў I і II перыядаў перыядычнай сістэмы Д. І. Мендзялеева. З табліцы відаць, што адрыў нават першага

Табл. 19.1. **Іанізацыйныя патэнцыялы элементаў I і II перыядаў, эВ**

Элемент	I_1	I_2	I_3	I_4	I_5
H	13,595				
He	24,581	54,403			
Li	5,390	79,619	122,419		
Be	9,320	18,206	153,850	217,657	
B	8,296	25,149	37,920	259,298	340,127
C	11,256	24,376	47,871	64,48	392,00
N	14,540	29,60	47,426	77,45	97,86
O	13,614	35,15	54,93	77,39	113,87
F	18,418	34,98	62,65	87,23	114,21
Ne	21,559	41,07	63,5	97,16	126,4

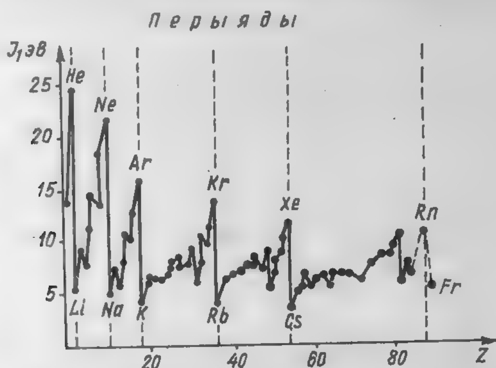
Элемент	I_6	I_7	I_8	I_9	I_{10}
C	489,84				
N	551,93	666,83			
O	138,08	739,11	871,12		
F	157,12	185,14	935,8	1101,8	
Ne	157,9	207,2	239,1	1195,4	1360,2

электрона, які найбольш слаба ўтрымліваецца, уяўляе цяжкую задачу, ажыццявімую ў рамках хімічнага эксперыменту толькі для атамаў шчолачных металаў. Так, іанізацыя атамаў вадароду можа стаць прыметнай пры тэмпературах парадку 10^3 К. Больш глыбокую іанізацыю шматэлектронных атамаў можна ажыццявіць толькі ва ўмовах гарачай плазмы (10^5 — 10^6 К). Таму для разліку энергіі хімічнай сувязі істотнымі з'яўляюцца толькі першыя іанізацыйныя патэнцыялы, а ўсе наступныя маюць сэнс меры імкнення ядзер утрымліваць каля сябе электроннае воблака.

Гэта заключэнне не супярэчыць таму вядомаму факту, што атамы многіх металаў у растворах, расплавах і крышталічных рашотках могуць існаваць у выглядзе іонаў адна-, двух-, трох- і нават чатырохзарадных (напрыклад, Na^+, Ca^{2+}, Fe^{3+}, Th^{4+}). Аднак гэтыя іоны не індывідуаль-

ныя, яны або гідратаваныя (сальватаваныя) палярнымі малекуламі растваральніка, або ў крышталях і расплавах акружаны іонамі процілеглага знака. Пры гэтым экзаэргічны эфект электрастатычнага ўзаемадзеяння разнайменна зараджаных часціц з лішкам перакрывае эндаэргічны эфект іанізацыі атамаў металаў. Гэта азначае, што гідратаваныя іоны ўяўляюць сабой складаныя хімічныя злучэнні.

Іанізацыйныя патэнцыялы служаць адной з колькасных характарыстык хімічных элементаў, вызначаючы месца элемента ў перыядычнай сістэме, характар і ўласцівасці ўтвараемых ім злучэнняў. На рыс. 19.1.1 паказана



Рыс. 19.1.1. Залежнасць першага іанізацыйнага патэнцыялу элементаў ад зараду ядра.

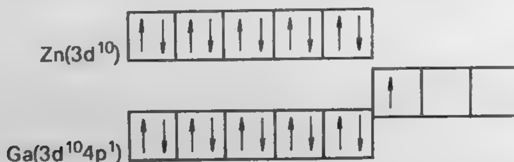
ўзаемасувязь значэнняў першага іанізацыйнага патэнцыялу з зарадам ядра, якая паказвае, што іанізацыйныя патэнцыялы з'яўляюцца перыядычнай функцыяй зараду ядра. Так, у кожным перыядзе іанізацыйныя патэнцыялы ўзрастаюць, падпарадкоўваючыся некатораму складанаму закону: *самыя нізкія значэнні I_1 характэрны для шчолачных металаў, ядры атамаў якіх у межах сваіх перыядаў маюць найменшы зарад і таму менш энергічна прыцягваюць адзіны валентны электрон; самыя высокія значэнні іанізацыйных патэнцыялаў у элементаў восьмай групы (высакародныя газы), што маюць найбольшыя зарады ядзер атамаў у сваіх перыядах.*

Аднак, як вынікае з рыс. 19.1.1, манатоннае ўзрастанне патэнцыялаў іанізацыі ў перыядах не выконваецца. Так, у II перыядзе замест павелічэння энергія іанізацыі змян-

шаецца пры пераходзе ад берылію да бору і ад азоту да кіслароду. Прычына гэтага ў тым, што пасля засялення электронамі *s*-падузроўню ў атама берылію пачынаецца засяленне больш высокага па ўзроўні энергіі *p*-падузроўню атама бору. Пасля запаўнення адзіночнымі электронамі *p*-падузроўню атамаў вугляроду і азоту пачынаюць фарміравацца электронныя пары атамаў кіслароду, фтору і неону. Аналагічныя парушэнні манатоннасці маюць месца і ў наступных перыядах. Рэзкія парушэнні манатоннасці назіраюцца ў сярэдзіне кожнага сямейства *d*-элементаў за кошт пераходу ад засялення адзіночнымі электронамі *d*-падузроўню

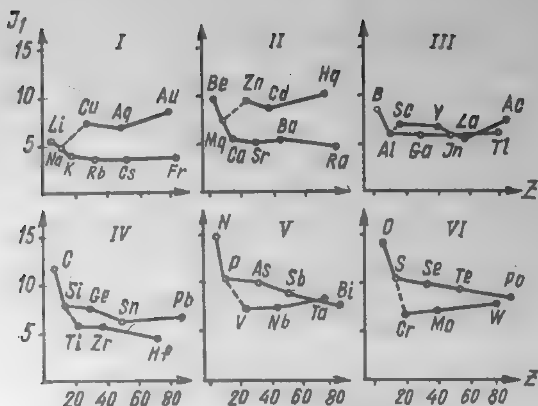
да электронных пар (утвараецца першая пара *d*-электронаў)

Такія ж змены манатоннасці адзначаны ў канцы кожнай дэкады *d*-элементаў на межах кадмій — індый, ртуць — талій, цынк — галій, напрыклад:



У VI і VII перыядах парушэнні манатоннасці ходу патэнцыялаў іанізацыі назіраюцца ў сямействах лантанідаў (4*f*-элементы) і актынідаў (5*f*-элементы).

Цікавым з'яўляецца адрозненне ходу патэнцыялаў іанізацыі ў галоўных і пабочных падгрупах. З графіка, прыведзенага на рыс. 19.1.2, відаць, што ў кожнай групе элементы па ўласцівасцях дзеляцца на тры галіны. Першая галіна — элементы II і III перыядаў, атамы якіх не змяшчаюць *d*-электронаў, у сувязі з гэтым у кожнай з груп яны займаюць некалькі адасобленае становішча. Дзве другія галіны характарызуюць уласцівасці элементаў галоўнай і пабочнай падгруп. Істотным з'яўляецца тое, што мае месца заканамерная тэндэнцыя ў характары размя-



Рыс. 19.1.2. Сувязь першага іанізацыйнага патэнцыялу I_1^+ з атамным нумарам (зарадам ядра) элементаў галоўных і пабочных падгруп.

шчэння ліній пры пераходзе ад элементаў адной групы да элементаў другой. Так, у I і II групах значэнне энергіі адрыву першага электрона I_1 для *s*-элементаў галоўнай падгрупы істотна ніжэйшае за аналагічныя значэнні для *d*-элементаў пабочнай падгрупы, што тлумачаць намнога большым зарадам ядзер элементаў пабочнай падгрупы (відавочна, параўноўваць можна толькі элементы аднаго і таго ж перыяду).

Растлумачым сказанае. Згодна з тэорыяй Бора, патэнцыялы іанізацыі атамаў без уліку сіл узаемнага расштурхвання электронаў выражаюць суадносінамі

$$I=\left[\frac{2\pi^2me^4}{h^2}\right]\left[\frac{Z^2}{n^2}\right], \qquad (19.1)$$

дзе m і e — маса і зарад электрона; h — пастаянная Планка; Z — зарад ядра атама; n — галоўны квантавы лік (нумар перыяду).

Выраз у дужках уяўляе пастаянную велічыню, другі сумножнік — пераменную, розную для кожнага з элементаў. Выкарыстаўшы гэтыя суадносіны, можна параўнаць патэнцыялы іанізацыі двух элементаў IV перыяду — калію і медзі:

$$\frac{I_{Cu}}{I_K}\approx\frac{Z_{Cu}^2}{Z_K^2}=\frac{29^2}{19^2}=2{,}33.$$

Фактычныя суадносіны гэтых патэнцыялаў маюць некаль-

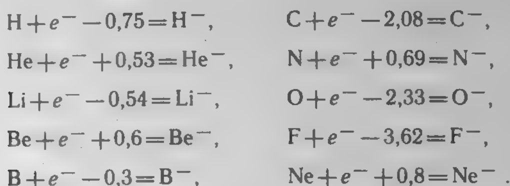
кі меншае значэнне з-за адрознення ва ўзаемным расштурхванні электронаў кожнага атама:

$$\frac{I_{Cu}}{I_K} = \frac{7{,}724}{4{,}339} = 1{,}8.$$

Па той самай прычыне пры пераходзе да элементаў II, III і іншых груп падобны разлік менш дакладны, паколькі ў дадзенай паслядоўнасці энергія ўзаемнага адштурхвання электронаў у атамах элементаў галоўнай і пабочнай падгруп становіцца ўсё больш рознай. Такая тэндэнцыя вызначае павелічэнне адрознення ў будове абалонак атамаў элементаў галоўнай і пабочнай падгруп. Сапраўды, у I і II групах усе электронныя слаі ў атамах, акрамя знешняга валентнага, цалкам заселены, і будова знешняга электроннага слоя аднолькавая, напрыклад K (2, 8, 8, 1) і Cu (2, 8, 18, 1). У III групе і ў наступных групах як глыбінныя, так і знешнія электронныя слаі маюць розную ступень заселенасці (напрыклад, Ge (2, 8, 18, 4) і Ti (2, 8, 10, 2)). У сувязі з гэтым вынікі разліку адносін патэнцыялаў іанізацыі па ўраўненні (19.1) павінны ўсё больш разыходзіцца з эксперыментальнымі данымі. Гэта тэндэнцыя прыводзіць да таго, што ў III групе (гл. рыс. 19.1.2) патэнцыялы іанізацыі элементаў галоўнай і пабочнай падгруп аказваюцца блізкімі па значэннях, а ў IV і наступных галоўных падгрупах большыя, чым у пабочных. У выніку мае месца сур'ёзнае адрозненне ў суадносінах уласцівасцей элементаў галоўнай і пабочнай падгруп па левы і правы бок ад III групы, што знайшло сваё адлюстраванне ў пабудове перыядычнай сістэмы.

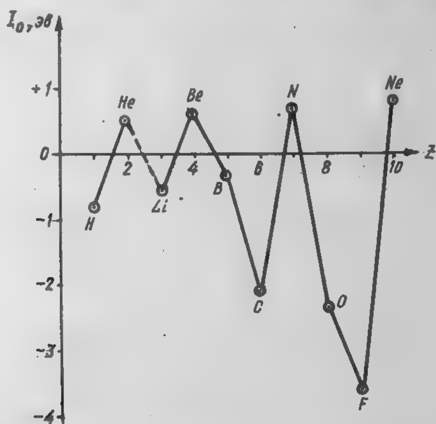
Працэсы іанізацыі атамаў хімічных элементаў не могуць быць зведзены толькі да адрыву электронаў і ўтварэння зараджаных іонаў. Магчымы і іншы варыянт — далучэнне аднаго або некалькіх дадатковых электронаў да нейтральных атамаў з утварэннем адмоўна зараджаных іонаў. Паколькі электрастатычныя сілы ненасычаемыя, то падобны акт прынцыпова магчымы ва ўсіх без выключэння выпадках. Аднак уводзімы ў нейтральны атам электрон будзе не толькі прыцягвацца да ядра, але і адштурхвацца ад усіх ужо існуючых электронаў. Калі сіла адштурхвання мацней прыцяжэння, то ўтвораны іон будзе энергетычна няўстойлівым. Калі ж прыцяжэнне дадатковага электрона да ядра мацней адштурхвання ад электроннай абалонкі, то атрыманы іон будзе ўстойлівым.

Разгледзім энергетыку ўтварэння адмоўна зараджаных іонаў (эВ) на прыкладзе элементаў I і II перыядаў:



$$H+e^- -0{,}75=H^-, \qquad C+e^- -2{,}08=C^-,$$
$$He+e^- +0{,}53=He^-, \qquad N+e^- +0{,}69=N^-,$$
$$Li+e^- -0{,}54=Li^-, \qquad O+e^- -2{,}33=O^-,$$
$$Be+e^- +0{,}6=Be^-, \qquad F+e^- -3{,}62=F^-,$$
$$B+e^- -0{,}3=B^-, \qquad Ne+e^- +0{,}8=Ne^-.$$

Энергетычны эфект утварэння адмоўна зараджанага іона атрымаў назву *роднасці да электрона.* На рыс. 19.1.3 пабудаваны графік залежнасці роднасці да электрона ад зара-

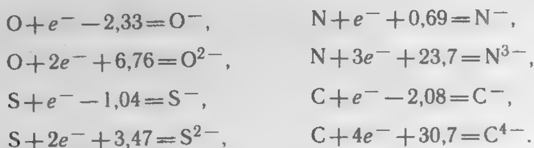


Рыс. 19.1.3. Залежнасць роднасці да электрона I_0 атамаў хімічных элементаў ад зараду ядра.

ду ядра, з якога відаць, што ў адрозненне ад эндатэрмічнага эфекту іанізацыі роднасць да электрона E можа мець розныя знакі. Так, атамы He, Be, N і Ne далучаюць электроны эндатэрмічна, што тлумачыцца высокай сіметрыяй і заселенасцю іх электронных арбіталей. У атамах гелію і неону цалкам заселены $1s^2$- і $2s^2p^6$-вакансіі, і лішкавы электрон можа знайсці сабе месца толькі ў наступным слоі, аддаленым і заэкраніраваным ад ядра шчыльным электронным воблакам. У атаме берылію лішкавы электрон можа заняць месца толькі на $2p$-арбіталі, таксама больш аддаленай ад ядра, чым заселеная $2s$-арбіталь;

у атаме азоту электроны ўтвараюць даволі сіметрычнае электроннае воблака з адной *s*- і трох *p*-арбіталей, і далучэнне новага электрона павінна істотна парушыць гэту сіметрыю, што і выклікае дадатковую затрату энергіі.

Насупраць, атамы кіслароду далучаюць электроны экзатэрмічна, прычым выгаднасць гэтага працэсу ўзрастае ў паслядоўнасці павелічэння іанізацыйнага патэнцыялу. Атам неону мае завершаную электронную абалонку, і таму роднасць яго да электрона дадатная. Далучэнне больш чым аднаго электрона, г. зн. утварэнне шматзарадных іонаў, з'яўляецца эндатэрмічным працэсам, напрыклад (эВ):



$$O + e^- - 2{,}33 = O^-, \qquad N + e^- + 0{,}69 = N^-,$$
$$O + 2e^- + 6{,}76 = O^{2-}, \qquad N + 3e^- + 23{,}7 = N^{3-},$$
$$S + e^- - 1{,}04 = S^-, \qquad C + e^- - 2{,}08 = C^-,$$
$$S + 2e^- + 3{,}47 = S^{2-}, \qquad C + 4e^- + 30{,}7 = C^{4-}.$$

З гэтага прыкладу вынікае, што ўтварэнне двухкратна адмоўна զараджаных іонаў кіслароду і серы, трохзараднага іона азоту і чатырохзараднага іона вугляроду энергетычна нявыгадна, і ў хімічных рэакцыях яны або зусім не ўтвараюцца, або ўтвараюцца ў нязначных канцэнтрацыях.

19.2. ЭФЕКТЫЎНЫЯ КВАНТАВЫЯ ЛІКІ І ЗАРАДЫ ЯДЗЕР

Вышэй адзначалася, што тэорыя Бора дае магчымасць разлічыць прыблізныя значэнні патэнцыялаў іанізацыі шматэлектронных атамаў па ўраўненні (19.1) без уліку энергіі ўзаемнага расштурхвання электронаў. Аднак энергія такога расштурхвання вельмі вялікая, і ігнараванне яе прыводзіць да вялікіх памылак, якія робяць разлік немэтазгодным. Для пазбаўлення ад гэтай перашкоды былі ўведзены ўяўленні аб *эфектыўных значэннях галоўнага квантавага ліку* n^* *і зараду ядра* Z^*.

Эфектыўны зарад Z^* *— частка фактычнага зараду ядра, якую ўспрымае адзін знешні электрон (ці пабочны атам) праз слой экраніруючай яго электроннай абалонкі атама.* У якасці прыкладу разгледзім атам літыю, электронная абалонка якога складаецца з трох электронаў. Сапраўдны зарад ядра атама літыю роўны 3+. Аднак знешні валентны электрон, акрамя прыцяжэння да ядра,

зазнае адштурхванне ад двух і больш глыбока ляжачых, але «размазаных» па каляядзернай прасторы электронаў, зарад якіх роўны 2—. Выніковы, або эфектыўны, зарад ядра, што дзейнічае на знешні электрон, складваюць няпростым шляхам з зарадаў супрацьлеглага знака і атрымліваюць роўным 1,26 замест 3. З павелічэннем ліку электронаў у атаме эфект экраніравання зараду ядра ўзрастае, што прыводзіць да адноснага змяншэння эфектыўнага зараду ядра. Напрыклад, Z^* атама ртуці атрымліваюць роўным 3,68, у той час як сапраўдны зарад ядра роўны 80. У табл. 19.2 прыведзены сапраўдныя і эфектыўныя зарады ядзер некаторых элементаў перыядычнай сістэмы.

Табл. 19.2. **Сапраўдныя і эфектыўныя зарады ядзер атамаў некаторых элементаў**

Элементы	$Z_{ісц}$	$Z^*_{эф}$	Элементы	$Z_{ісц}$	$Z^*_{эф}$	Элементы	$Z_{ісц}$	$Z^*_{эф}$
H	1	1	Si	14	2,32	Fe	26	2,82
Li	3	1,26	P	15	2,64	Co	27	2,81
Be	4	1,66	S	16	2,62	Ni	28	2,77
B	5	1,56	Cl	17	2,93	Cu	29	2,79
C	6	1,82	K	19	2,09	Zn	30	3,08
N	7	2,07	Ca	20	2,48	Ga	31	2,46
O	8	2,00	Sc	21	2,57	Ge	32	2,82
F	9	2,26	Ti	22	2,62	As	33	3,14
Na	11	1,84	V	23	2,61	Se	34	3,13
Mg	12	2,25	Cr	24	2,61	Br	35	3,45
Al	13	1,99	Mn	25	2,74	Rb	37	2,22

Неабходнасць увядзення n^* звязана з тым, што рэальныя шматэлектронныя атамы і іоны для разліку энергіі патрабуюць выкарыстання ўсіх чатырох квантавых лікаў і ўсяго апарата квантавай механікі, таму галоўны квантавы лік n ва ўраўненні (19.1) можа быць заменены на эфектыўнае яго значэнне n^*. Рознасць

$$n - n^* = q$$

атрымала назву *квантавага дэфекту.* Дж. Слетэр прапанаваў наступныя значэнні n^*, што адпавядаюць значэнням галоўнага квантавага ліку:

n	... 1	2	3	4	5	6
n^*	... 1,0	2,0	3,0	3,7	4,0	4,2
q	... 0	0	0	0,3	1,0	1,8

З улікам уведзеных эфектыўных характарыстык Z^* і n^* ураўненне (19.1) для разліку іанізацыйных патэнцыялаў атамаў прымае выгляд

$$I=\left[\frac{2\pi^2 me^4}{h^2}\right]\left[\frac{Z^*}{n^*}\right]^2. \qquad (19.2)$$

Выкарыстаўшы гэтыя суадносіны, можна разлічыць фактычныя значэнні іанізацыйных патэнцыялаў атамаў, улічваючы не толькі прыцягненне дадзенага электрона да ядра, але і адштурхванне яго ад усіх астатніх электронаў. Выраз у першых квадратных дужках ураўнення (19.2) уяўляе сабой іанізацыйны патэнцыял атама вадароду

$$\frac{2\pi^2 me^4}{h^2}=I_{\text{H}}=13{,}595 \text{ эВ},$$

адсюль

$$I=I_{\text{H}}\left[\frac{Z^*}{n^*}\right]^2.$$

Трэба адзначыць, што веданне эфектыўных характарыстык Z^* і n^* важна пры разліку хвалевых функцый ψ электронных арбіталей атамаў хімічных элементаў па формуле, прапанаванай Слетэрам (1930):

$$\psi=r^{n^*-1}\exp\left[-\frac{Z^*}{rn^*}\right]f_{l,\,m}(\Theta,\varphi,r), \qquad (19.3)$$

дзе $f_{l_m}(\theta,\ \varphi,\ r)$ — вуглавая частка хвалевай функцыі.

Акрамя таго, эфектыўны зарад ядзер і эфектыўны квантавы лік шырока выкарыстоўваюць для разліку палярызуемасці атамаў і іонаў, іх радыусаў, а таксама электраадмоўнасці элементаў. У якасці прыкладу разгледзім пытанні, звязаныя з уяўленнямі аб атамных і іонных радыусах, а таксама спосабы іх разліку.

19.3. РАДЫУСЫ АТАМАЎ І ІОНАЎ

Само паняцце размеру атама ці іона з пункту гледжання вучэння аб будове няпэўнае, паколькі электронная абалонка атама ўяўляе сабой дыфузнае «электроннае воблака», якое не мае акрэсленых межаў.

Згодна з адным з азначэнняў, *радыус атама — гэта адлегласць ад ядра да найбольш аддаленага максімуму электроннай шчыльнасці.* Калі прадыферэнцыраваць хвалевую функцыю Слетэра (19.3) і знайсці вобласці максі-

мальнай шчыльнасці электроннага воблака, то атрымаем суадносіны

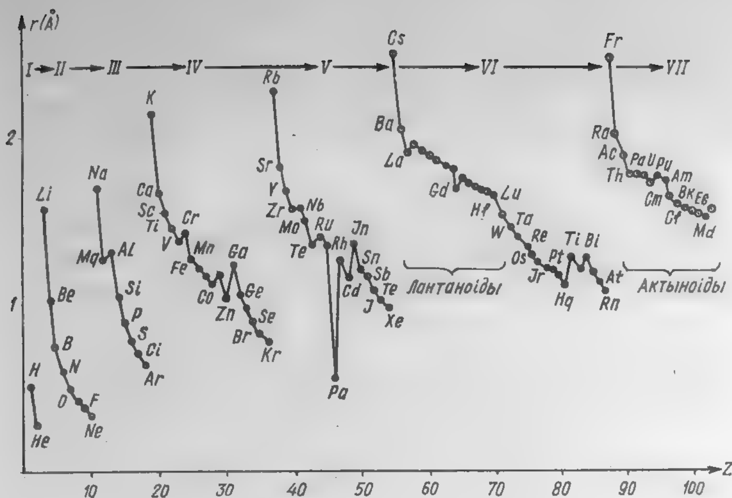
$$r_{max} \approx \text{const} \frac{[n^*]^2}{Z^*},$$

дзе r_{max} і ёсць шукаемая адлегласць ад ядра да максімуму электроннай шчыльнасці. У табл. 19.3 прыведзены вылічаныя значэнні r_{max} для атамаў некаторых элементаў перыядычнай сістэмы.

Табл. 19.3. **Радыусы нейтральных атамаў, нм**

Атам	Арбіталь	r_{max}	Атам	Арбіталь	r_{max}	Атам	Арбіталь	r_{max}
H	1*s*	0,053	Na	3*s*	0,171	Sr	4*s*	0,157
He	1*s*	0,029	Mg	3*s*	0,128	Ti	4*d*	0,148
Li	2*s*	0,159	Al	3*p*	0,131	V	4*d*	0,140
Be	2*s*	0,104	Si	3*p*	0,107	Cr	4*d*	0,145
B	2*p*	0,078	P	3*p*	0,092	Mn	4*d*	0,129
C	2*p*	0,060	S	3*p*	0,081	Fe	4*d*	0,123
N	2*p*	0,049	Cl	3*p*	0,073	Co	4*d*	0,118
O	2*p*	0,041	Ar	3*p*	0,066	Ni	4*d*	0,114
F	2*p*	0,036	K	4*s*	0,216	Cu	4*d*	0,119
Ne	2*p*	0,032	Ca	4*s*	0,169	Zn	4*d*	0,107

Графічная залежнасць радыус атама — зарад ядра прадстаўлена на рыс. 19.3.1, дзе паказана перыядычнасць змянення атамных радыусаў. Адносна самыя вялікія памеры атамаў характэрны для шчолачных металаў, якія ў сваіх перыядах маюць найменшы зарад ядра. Найменшыя памеры ўласцівы атамам элементаў высакародных газаў, якія маюць у сваіх перыядах найбольшыя зарады ядзер. З графіка дакладна відаць, што ў кожным перыядзе больш рэзка змяншаюцца радыусы *s*-элементаў, менш — *p*-элементаў і паступова — *d*-элементаў (пабочных падгруп). Найбольш пакатым з'яўляецца ход значэнняў радыусаў *f*-элементаў V перыяду, што можна растлумачыць наступным чынам. Электронныя абалонкі *f*-элементаў характарызуюцца запаўненнем трэцяга электроннага слоя, г. зн. слоя глыбіннага, размешчанага блізка да ядра. У выніку яны зазнаюць такое вялікае электрастатычнае прыцяжэнне да ядра, што змяненне зараду ядра ўжо не ў стане істотна змяніць іх памеры. Для *d*-элементаў характэрна запаўненне другога зверху электроннага слоя, больш аддаленага ад ядра, менш шчыльнага і таму здольнага да больш прыметных дэфармацый пры змяненні



Рыс. 19.3.1. Залежнасць радыуса атамаў ад зараду ядра.

зараду ядра. Для *s*- і *p*-элементаў характэрна запаўненне знешніх «рыхлых» электронных арбіталей, яшчэ больш аддаленых ад ядра, здольных, моцна дэфармавацца пры змяненні зараду ядра. Адрозненне «ходу» радыусаў *s*- і *p*-элементаў тлумачаць адрозненнем формы арбіталей (*s* — сферычная, а *p*-гантэлепадобная).

Існуе і іншае вызначэнне атамнага радыуса, за які прымаецца адлегласць ад ядра да некаторага малога значэння шчыльнасці электроннага воблака знешняй абалонкі атама. Такому азначэнню адпавядае разлік радыусаў атамаў па доследных даных. Слетэр прапанаваў вымяраць адлегласць ад ядра да такой вобласці перыферыі атама, дзе хвалевая функцыя будзе складаць прыкладна 10 % ад яе максімуму, г. зн.

$$\Psi^2 = \frac{\psi^2_{max}}{10}.$$

Для гэтага прапануецца r_{max} памножыць на 3,38 пры $n^* = 1$; на 2,49 пры $n^* = 2$; на 2,25 пры $n^* = 3$; на 2,01 пры $n^* = 3,7$; на 1,96 пры $n^* = 4,0$.

Зусім незалежны спосаб разліку атамных радыусаў заснаваны на выкарыстанні даных па між'ядзерных адлегласцях у гомазлучэннях розных элементаў. У выпадку атамаў металаў для гэтай мэты выкарыстоўваюць даныя

па шчыльнасці адпаведных металаў. Калі атамную масу медзі A падзяліць на яе шчыльнасць D, то атрымаецца значэнне аб'ёму аднаго моля медзі:

$$v_{Cu} = \frac{A_{Cu}}{D_{Cu}} = \frac{63{,}46}{8{,}93 \cdot 10^6} = 7{,}1 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3.$$

У адным молі змяшчаецца $6{,}023 \cdot 10^{23}$ атамаў медзі. Калі ўявіць, што атамы ў крышталі ўпакаваны шчыльна, без пустот, то аб'ём асобнага атама можна знайсці з суадносін

$$\frac{v_{Cu}}{N_A} = \frac{7{,}1 \cdot 10^{-6}}{6{,}023 \cdot 10^{23}} = 11{,}78 \cdot 10^{-30} \text{ м}^3.$$

Тут дапускаецца, што кожны атам мае форму куба, таму адлегласць ад цэнтра такога куба да яго грані

$$r_{Cu} = {}^1/_2 \sqrt{v_{Cu}/N_A} = {}^1/_2 \sqrt{1{,}178 \cdot 10^{-29}} = 1{,}14 \cdot 10^{-10} \text{ м}.$$

Калі ж прапанаваць, што атамы маюць форму шара і паміж імі ў рашотцы металу ёсць пустоты, то аб'ём асобнага атама можа быць вылічаны з суадносін

$$\frac{v_{Cu}}{N_A} = \frac{4}{3} \pi r_{Cu}^3,$$

адкуль радыус атама

$$r_{Cu} = \sqrt[3]{\frac{3v_{Cu}}{4N_A\pi}} = 1{,}14 \cdot 10^{-10} \sqrt[3]{\frac{3}{4 \cdot 3{,}14}} = 0{,}71 \cdot 10^{-10} \text{ м}.$$

Атамныя радыусы неметалаў вылічваюць аналагічным шляхам, як палову міжатамнай адлегласці ў малекулах ці крышталях простых рэчываў (табл. 19.4).

Як відаць з табл. 19.3 і 19.4, прыведзеныя ў іх лікавыя

Табл. 19.4. **Радыусы атамаў, вылічаныя з міжатамных адлегласцей у простых рэчывах, нм**

Элемент	$r_{ат}$	Элемент	$r_{ат}$	Элемент	$r_{ат}$
H	0,037	Na	0,189	Ca	0,197
Li	0,155	Mg	0,160	Sc	0,164
Be	0,113	Al	0,143	Ti	0,146
B	0,080	Si	0,118	V	0,134
C	0,077	P	0,095	Cr	0,127
N	0,055	S	0,102	Mn	0,130
O	0,060	Cl	0,099	Fe	0,126
F	0,071	K	0,236	Co	0,125

значэнні атамных радыусаў дастаткова блізкія, але не супадаюць, што сведчыць і аб недахопах метадаў разліку, і аб няпэўнасці паняцця радыуса атама. Нягледзячы на гэта, велічыні атамных радыусаў дазваляюць паспяхова рашаць многія параўнальныя задачы па вызначэнні самых розных уласцівасцей хімічных элементаў і іх злучэнняў, г. зн. служаць *карэлятыўным параметрам.*

Акрамя радыусаў нейтральных атамаў вялікае значэнне ў хіміі набылі *іонныя радыусы*, г. зн. радыусы дадатна зараджаных катыёнаў r_K і адмоўна зараджаных аніёнаў r_A, хоць яны, як і атамныя, з'яўляюцца ўмоўнасцю, карэлятыўным параметрам. Іонныя радыусы ў першым прыбліжэнні могуць быць вылічаны, калі вядомы адлегласці R паміж ядрамі атамаў у хімічных злучэннях іоннай структуры. І сапраўды, калі прыняць, што між'ядзерныя адлегласці роўныя суме радыусаў аніёна і катыёна

$$R = r_K + r_A, \qquad (19.4)$$

то, вызначыўшы незалежным метадам радыусы іонаў аднаго або двух найбольш характэрных для іонных злучэнняў элементаў, можна вылічыць значэнні ўсіх астатніх. Так, пры выкарыстанні даных аптычных метадаў былі вызначаны радыусы аніёнаў F^- ($r = 0{,}136$ нм) і O^{2-} ($r = 0{,}132$ нм). З дапамогай гэтых велічынь, а таксама між'ядзерных адлегласцей у крышталічных рашотках розных злучэнняў былі вылічаны іонныя радыусы ўсіх астатніх элементаў. Напрыклад, у крышталях NaF адлегласць паміж ядрамі Na і F была знойдзена роўнай 0,231 нм. Ведаючы радыус іона F^- і выкарыстаўшы ўраўненне (19.4), знаходзім радыус іона Na^+: $r_{Na^+} = R_{NaF} - r_{F^-} = (0{,}231 - 0{,}133) = 0{,}098$ нм. Гэты прыём дазваляе вылічыць значэнні фармальных іонных радыусаў і для элементаў, якія не ўтвараюць іонных злучэнняў, напрыклад для гіпатэтычных іонаў O^{6+} ($r = 0{,}009$ нм) і Cl^{7+} ($r = 0{,}026$ нм). Фармальныя іонныя радыусы, як і адпаведныя ім зарады, хаця і не маюць строгага фізічнага сэнсу, аднак карысныя як карэлятыўныя параметры. У табл. 19.5 і 19.6 прыведзены значэнні іонных радыусаў многіх элементаў перыядычнай сістэмы (акрамя лантанідаў і актынідаў), вылічаныя з эксперыментальных даных па міжатамных адлегласцях у гетэразлучэннях.

Як вынікае з табл. 19.7, узаемасувязь зараду і радыуса

Табл. 19.5. **Радыусы дадатна зараджаных іонаў элементаў, знойдзеныя эмпірычна, нм**

Іон	r	Іон	r	Іон	r	Іон	r
Li^{+}	0,068	B^{3+}	0,021	Sn^{2+}	0,102	S^{6+}	0,030
Na^{+}	0,095	Al^{3+}	0,057	Pb^{4+}	0,076	Se^{6+}	0,069
K^{+}	0,133	Ga^{3+}	0,062	Pb^{2+}	0,126	Se^{3+}	0,083
Rb^{+}	0,149	In^{+}	0,130	N^{5+}	0,015	Ti^{4+}	0,064
Cs^{+}	0,165	In^{3+}	0,092	P^{5+}	0,035	V^{5+}	0,059
Fr^{+}	0,175	Tl^{+}	0,136	As^{5+}	0,047	Cr^{6+}	0,052
Be^{2+}	0,034	Tl^{3+}	0,105	As^{3+}	0,069	Mn^{7+}	0,046
Mg^{2+}	0,074	C^{4+}	0,020	Sb^{5+}	0,062	Fe^{3+}	0,073
Ca^{2+}	0,104	Si^{4+}	0,039	Sb^{3+}	0,090	Co^{3+}	0,072
Sr^{2+}	0,120	Ge^{4+}	0,044	Bi^{5+}	0,074	Ni^{3+}	0,072
Ba^{2+}	0,138	Ge^{2+}	0,065	Bi^{3+}	0,120	Cu^{2+}	0,080
Ra^{2+}	0,144	Sn^{4+}	0,067	O^{6+}	0,009	Zn^{2+}	0,083

Табл. 19.6. **Радыусы адмоўна зараджаных іонаў элементаў (эмпірычныя), нм**

Іон	r	Іон	r
C^{4-}	0,260	Se^{2-}	0,198
N^{3-}	0,148	Te^{2-}	0,222
P^{3-}	0,186	H^{-}	0,136
As^{3-}	0,191	F^{-}	0,133
Sb^{3-}	0,208	Cl^{-}	0,181
O^{2-}	0,136	Br^{-}	0,196
S^{2-}	0,186	I^{-}	0,220

Табл. 19.7. **Радыусы атамаў і іонаў, што маюць розны зарад, нм**

Элемент	Зарад атама	r	Элемент	Зарад атама	r
O	6+	0,009	Na	1+	0,098
	0	0,060		0	0,189
	2−	0,136	Ca	2+	0,104
S	6+	0,030		0	0,197
	4+	0,037	Mn	7+	0,046
	0	0,102		4+	0,060
	2−	0,186		2+	0,080
Cl	7+	0,007		0	0,130
	5+	0,034	Zn	2+	0,093
	0	0,099		0	0,131

такая, што з ростам дадатнага зараду іона яго радыус змяншаецца. Такі характар змянення памераў іона ў залежнасці ад яго зараду можна растлумачыць змяншэннем

сіл узаемнага расштурхвання электронаў па меры іанізацыі атамаў. Пры перамяшчэнні па падгрупах зверху ўніз размеры іонаў узрастаюць, што тлумачаць павелічэннем у атамах ліку электронных слаёў. У кожным перыядзе пры руху злева направа размеры іонаў змяншаюцца, як гэта мела месца і ў выпадку атамных радыусаў.

Тэарэтычны разлік іонных радыусаў, падобны выкарыстанаму пры разліку атамных радыусаў, аказаўся магчымым на аснове квантава-механічнай тэорыі. Упершыню гэты разлік быў выкананы ў 1965 г. І. Уаберам і Д. Кромерам, якія радыусам іона лічылі адлегласць ад ядра да максімуму шчыльнасці электроннага воблака, адпаведнага дадзенай ступені іанізацыі. Вынікі разліку прыведзены ў табл. 19.8, з якой відаць, што радыусы адмоўна зараджаных іонаў блізкія да радыусаў атамаў.

Табл. 19.8. **Радыусы атамаў і іонаў, вылічаныя метадам Уабера і Кромера, нм**

Элемент	Зарад	r	Элемент	Зарад	r
F	0 1—	0,036 0,037	O	0 2—	0,041 0,046
Cl	0 1—	0,073 0,074	S	0 2—	0,081 0,083

Гэта тлумачаць тым, што электроны, якія далучаюцца да нейтральнага атама, займаюць месца на ўжо часткова заселенай арбіталі. Паколькі новая арбіталь пры гэтым не ўзнікае, а магчымае адштурхванне далучанага электрона невялікае, істотнага змянення радыуса атама ад прыбаўлення лішкавага электрона не павінна быць. Гэты факт супярэчыць вялікай розніцы радыусаў аніёнаў і нейтральных атамаў, вылічаных з міжатамных адлегласцей. Адрозненне паміж памерамі атамаў і дадатна зараджанымі іонамі захоўваецца, але набывае якасна іншы характар, як відаць з табл. 19.9 на прыкладзе элементаў II перыяду. У прыведзеным прыкладзе ў літыю тэарэтычны радыус большы за эмпірычны, але ўжо ў берылію і бору карціна становіцца зваротнай, а ў канцы перыяду эмпірычныя радыусы атамаў аказваюцца большымі за тэарэтычныя. Іонныя эмпірычныя радыусы ва ўсіх выпадках намнога большыя за тэарэтычныя, прычым гэта адрозненне найвялікшае ў пачатку перыяду.

Такім чынам, тэарэтычна разлічаныя і эмпірычна атры-

Табл. 19.9. **Параўнальныя памеры іонных і атамных радыусаў элементаў II перыяду, нм**

Элемент	$r_{атама}$		Зарад іона, Z^{n+}	$r_{іона}$	
	тэарэтычны	эмпірычны		тэарэтычны	эмпірычны
Li	0,159	0,155	1+	0,019	0,063
Be	0,104	0,113	2+	0,014	0,034
B	0,078	0,080	3+	0,011	0,021
C	0,060	0,077	4+	0,009	0,020
N	0,049	0,055	5+	0,008	0,015
O	0,041	0,060	6+	—	0,009
F	0,036	0,071	7+	—	0,007

маныя радыусы атамаў і іонаў адрозніваюцца не толькі колькасна, але і якасна, што пацвярджае тэзіс аб няпэўнасці паняцця радыуса. Аднак кожны са спосабаў дае якасна аднатыпную карціну змянення ўласцівасцей хімічных элементаў у паслядоўнасці ўзрастання зараду іх ядзер, дазваляе меркаваць аб будове розных злучэнняў і ў асобных выпадках рашаць практычныя задачы.

Глава 20. ТЭОРЫЯ ВАЛЕНТНЫХ СУВЯЗЕЙ (ВС)

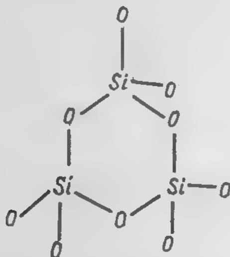
Уяўленні аб малекулах. Квантава-механічная мадэль малекулы вадароду. Сігма-сувязь. Валентнасць і граніца насычэння.

20.1. УЯЎЛЕННІ АБ МАЛЕКУЛАХ

Малекула — найменшая часціца рэчыва, якая валодае яго асноўнымі хімічнымі ўласцівасцямі і здольная самастойна існаваць. Атамы, што ўтвараюць малекулы, звязаны паміж сабой тымі або іншымі відамі хімічнай сувязі, больш трывалымі, чым міжмалекулярныя. Па ліку атамаў малекулы адрозніваюцца ў надзвычай шырокіх граніцах — ад двух да многіх тысяч (макрамалекулы). Найбольш дакладна малекулярная структура праяўлена ў газах, дзе сувязь паміж малекуламі практычна адсутнічае. Прыкладамі могуць служыць газападобныя H_2, NH_3, CO_2, CH_4, сумарная энергія сувязей у якіх роўная 431, 1046, 1406, 1431 кДж/моль адпаведна. У малекулярных вадкасцях і крышталях трываласць міжмалекулярных сувязей хоць і не роўная нулю, але застаецца невялікай і аба-

вязкова істотна меншай, чым трываласць сувязей унутры малекул. Напрыклад, трываласць кожнай з чатырох сувязей у малекулах CCl_4 складае 234 кДж/моль, а трываласць міжмалекулярных сувязей у вадкім чатыроххлорыстым вугляродзе — 32,6 кДж/моль; трываласць сувязей у малекулах ёду I_2 — 151, у той час як энергія малекулярнага ўзаемадзеяння ў крышталях ёду — 61,9 кДж/моль.

Такі дыяпазон значэнняў энергіі сувязей адрознівае малекулярныя асяроддзі ад іонных і атамных крышталёў або расплаваў, у якіх нельга выдзеліць тыя ці іншыя чаргаванні ўнутрымалекулярных і міжмалекулярных зон. Напрыклад, у крышталях кварцу SiO_2 кожны атам крэмнію сіметрычна абкружаны чатырма атамамі кіслароду, і гэта прасторавае чаргаванне атамаў крэмнію і кіслароду (рыс. 20.1.1) строга перыядычнае. Усе сувязі Si—O аднолькавыя па трываласці і роўныя 431 кДж, таму выдзеліць якія-небудзь групы атамаў і назваць іх малекуламі



Рыс. 20.1.1. Прасторавае чаргаванне атамаў крэмнію і кіслароду ў крышталях кварцу SiO_2.

немагчыма. Гэтак жа ў іонных крышталях NaCl кожны атам натрыю абкружаны шасцю атамамі хлору, а кожны атам хлору — шасцю атамамі натрыю. І тут немагчыма выдзеліць нейкія адасобленыя групы звязаных паміж сабой атамаў, што адпавядаюць паняццю малекулы.

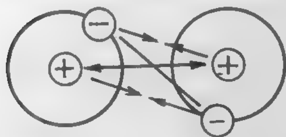
Блізкае да сучаснага ўяўленне аб малекулах склалася яшчэ на пачатку XIX ст. і ўпершыню было сфармулявана А. Авагадра. Важным этапам развіцця вучэння аб хімічнай сувязі ў малекулах была тэорыя будовы А. М. Бутлерава, згодна з якой у злучэннях мае месца строгая заканамернасць размяшчэння атамаў, а хімічная сувязь адказная за адрозненні ва ўласцівасцях злучэння і суму ўтвараючых яго атамаў. Далей варта адзначыць развіццё А. Вернерам у канцы XIX ст. уяўленняў аб каардынацыйных злучэннях і іх структурах.

Фундаментам вучэння аб будове рэчыва з'явілася адкрыц-

цё Д. І. Мендзялеевым перыядычнага закону, карыстаючыся якім можна апісаць уласцівасці злучэнняў, у тым ліку і малекулярных, на аснове ўласцівасцей утвараючых іх атамаў. Першыя варыянты тэорыі хімічнай сувязі, заснаваныя на ўяўленнях аб электроннай прыродзе атамаў, належаць В. Коселю і Дж. Льюісу. У тэорыі Коселя хімічная сувязь тлумачыцца іонным узаемадзеяннем. У гэту мадэль Льюіс унёс удакладненне, мяркуючы, што электронныя пары, якія ўтвараюць сувязь, могуць не толькі цалкам пераходзіць на арбіталь аднаго з атамаў у злучэнні (іонная ці электравалентная сувязь), але і заставацца ў прамежкавым становішчы, г. зн. належыць абодвум атамам, што ўзаемадзейнічаюць (кавалентная або гомеапалярная сувязь).

У 1925 г. быў закладзены фундамент квантавай механікі, і з гэтага часу пачаўся перыяд інтэнсіўнага развіцця вучэння аб хімічнай сувязі. А ў 1927 г. В. Гейтлер і Ф. Лондан, выкарыстаўшы квантава-механічную тэорыю, вылічылі энергію сувязі ў малекуле вадароду і раўнаважную адлегласць у ёй атамаў. Гэту падзею можна лічыць датай нараджэння новага раздзела ведаў — квантавай хіміі. У працэсе развіцця гэтага вучэння была створана квантава-механічная тэорыя будовы, растлумачаны накіраванасць, прычыны ўзнікнення кратных (двайных, трайных) сувязей і іншыя іх асаблівасці. Аднак з'явіліся і расчараванні. Аказалася немагчымым атрымаць дакладнае рашэнне задачы аб энергіі сувязей у малекуле больш складанай, чым H_2, а прыбліжаныя метады прыводзілі да вынікаў, што істотна адрозніваліся ад эксперыментальных. І тым не менш стала відавочна, што тэарэтычная хімія знаходзіцца на верным шляху, і канчатковае рашэнне праблемы хімічнай сувязі з'яўляецца рэальнай мэтай будучыні.

Згодна з сучаснымі ўяўленнямі, хімічныя сувязі паміж атамамі ўзнікаюць у выніку ўзаемадзеяння электронаў і ядзер, што ўтвараюць гэтыя атамы. На рыс. 20.1.2 прыведзены як бы імгненны здымак двух атамаў, што прблі-



Рыс. 20.1.2. Схема ўзаемадзеяння двух атамаў вадароду.

зіліся, і стрэлкамі ўказана электрастатычнае ўзаемадзеянне ядзер і арбітальных электронаў. Пры гэтым узаемадзеянне аднайменна зараджаных часціц носіць характар адштурхвання, а разнайменна зараджаных — характар прыцяжэння. Адпаведна закону Кулона, энергію электрастатычнага ўзаемадзеяння зараджаных часціц выражаюць суадносінамі

$$E = \pm \frac{e^2}{R},$$

дзе e — велічыня элементарнага зараду; R — адлегласць паміж часціцамі; знак (+) ці (—) вызначае адштурхван-

не або прыцяжэнне. Тады сумарную энергію ўзаемадзеяння атамаў, прыведзеных на рыс. 20.1.1, можна выразіць наступным чынам:

$$E = \underbrace{+\left[\frac{e^2}{R}\right]_{AB} + \left[\frac{e^2}{R}\right]_{ab}}_{E_1 \text{ — адштурхванне}} \underbrace{-\left[\frac{e^2}{R}\right]_{Ab} - \left[\frac{e^2}{R}\right]_{aB} - \left[\frac{e^2}{R}\right]_{Aa} - \left[\frac{e^2}{R}\right]_{Bb}}_{E_2 \text{ — прыцяжэнне}}. \quad (20.1)$$

З ураўнення (20.1) відаць, што пры ўмове $E_1 < E_2$ атамы будуць прыцягвацца, у выніку чаго паміж імі ўзнікне хімічная сувязь. Аналіз мноства хімічных злучэнняў паказвае, што суадносіны (20.1) адлюстроўваюць усеагульную тэндэнцыю атамаў да хімічнага ўзаемадзеяння, разлік па гэтым ураўненні правесці нельга, бо значэнні R з цягам часу хутка змяняюцца па прычыне пастаяннага руху электронаў, прырода якога хвалевая і апісваецца ўраўненнем Шрэдзінгера. Гэта азначае, што рух электронаў у атамах і іх энергія могуць быць апісаны толькі на аснове квантавай механікі, з улікам іх двaістай (карпускулярнай і хвалевай) прыроды.

20.2. КВАНТАВА-МЕХАНІЧНАЯ МАДЭЛЬ МАЛЕКУЛЫ ВАДАРОДУ

Дакладнае веданне энергіі малекулы, складзенай з N атамаў і n электронаў у іх, можа быць вызначана толькі шляхам рашэння ўраўнення Шрэдзінгера (17.17). Аднак, як ужо адзначалася, магчымасць такога рашэння рэзка ўбывае з павелічэннем ліку часціц (электронаў і ядзер), што ўтвараюць злучэнне. Скарыстаўшы метад квантавай механікі, Гейтлер і Лондан знайшлі прыбліжанае рашэнне ўраўнення Шрэдзінгера для малекулы H_2, прычым прыбліжаную хвалевую функцыю электронаў у малекуле ψ_{BA} атрымалі з 1s-функцый ізаляваных ψ_a- і ψ_b-атамаў вадароду

$$\psi_{BA} = C_1 \psi_a' \psi_b'', \quad (20.2)$$

дзе a і b—індэксы ядзер атамаў, штрыхі (′) і (″) — індэксы электронаў у іх; ВА — валентная арбіталь; C — пастаянны каэфіцыент.

Паколькі электроны і ядры ў атамах вадароду зусім

аднолькавыя, магчымы эквівалентны абмен атамаў сваімі электронамі:

$$\psi_{BA} = C_2 \psi_a'' \psi_b'. \qquad (20.3)$$

Сапраўдная хвалевая функцыя малекулы вадароду павінна ўлічваць абодва варыянты руху электронаў у малекуле, г. зн. яна павінна быць лінейнай камбінацыяй ураўненняў (20.3) і (20.2):

$$\psi_{BA}^{S} = C_1 \psi_a' \psi_b'' + C_2 \psi_a'' \psi_b'; \qquad (20.4)$$

$$\psi_{BA}^{A} = C_3 \psi_a' \psi_b'' - C_4 \psi_a'' \psi_b'. \qquad (20.5)$$

Функцыя ψ_{BA}^{S} атрымала назву *сіметрычнай.* Знак (+) у правай частцы ўраўнення (20.4) указвае на тое, што пры перамене месц ядзер атамаў ці электронаў хвалевая функцыя ВА застаецца нязменнай. Функцыя ψ_{BA}^{A} са знакам (—) у правай частцы ўраўнення (20.5) атрымала назву *антысіметрычнай*, таму што пры перамене месц ядзер атамаў ці электронаў знак хвалевай функцыі ВА памяняецца на зваротны. Сіметрычная хвалевая функцыя ψ_{BA}^{S} характарызуе такую сістэму арбіталей атамаў вадароду (малекул H_2), у якой электроны маюць процілеглыя, г. зн. антыпаралельныя, спіны. Антысіметрычная хвалевая функцыя ψ_{BA}^{A} характарызуе сістэму атамаў вадароду з электронамі, спіны якіх паралельныя, г. зн. аднолькава накіраваныя.

Раней прыводзілася скарочаная форма ўраўнення Шрэдзінгера:

$$H\psi = E\psi. \qquad (20.6)$$

Памножыўшы правую і левую часткі ўраўнення (20.6) на велічыню ψdv (тут dv — бясконца малы элемент аб'ёму $(dx \cdot dy \cdot dz)$ унутрымалекулярнай прасторы), будзем мець выраз

$$\psi H \psi dv = E \psi^2 dv,$$

праінтэграваўшы які па ўсяму аб'ёму малекулы, атрымаем ураўненне для разліку энергіі малекулы:

$$\int \psi H \psi dv = E \int \psi^2 dv. \qquad (20.7)$$

Множнік $\int \psi^2 dv$ у правай частцы ўраўнення (20.7) характарызуе верагоднасць знаходжання электрона ў аб'ёме

малекулы. Відавочна, што такая верагоднасць роўна 1, г. зн. пры

$$\int \psi^2 dv = 1 \qquad (20.8)$$

электрон абавязкова павінен знаходзіцца дзе-небудзь у межах дадзенай малекулы вадароду. Гэта ўмова атрымала назву *ўмовы нарміроўкі*, яна характарызуе выбар у якасці адзінкі той сумарнай шчыльнасці электроннага воблака ў малекуле, адрозненне ў канцэнтрацыі якога на розных унутрымалекулярных участках і вызначае наяўнасць хімічнай сувязі.

Пасля падстаноўкі ўраўнення (20.8) у (20.7) атрымаем выраз для энергіі малекулы

$$E = \int \psi \mathrm{H} \psi dv, \qquad (20.9)$$

дзе ψ-функцыя характарызуе валентную арбіталь, таму магчыма падстаноўка ўраўненняў (20.4) і (20.5) у (20.9). У выніку атрымаем:

$$E_S = \int (\psi'_a\psi''_b + \psi'_b\psi''_a)\ \mathrm{H}\ (\psi'_a\psi''_b + \psi'_b\psi''_a) dv,$$

$$E_A = \int (\psi'_a\psi''_b - \psi'_b\psi''_a)\ \mathrm{H}\ (\psi'_a\psi''_b - \psi'_b\psi''_a) dv.$$

Зробім у правых частках гэтых ураўненняў пачленнае множанне:

$$\begin{aligned} E_S = &\int \psi'_a\psi''_b \mathrm{H} \psi'_a\psi''_b dv + \int \psi'_b\psi''_a \mathrm{H} \psi'_b\psi''_a dv + \\ &+ \int \psi'_a\psi''_b \mathrm{H} \psi'_b\psi''_a dv + \int \psi'_b\psi''_a \mathrm{H} \psi'_a\psi''_b dv, \\ E_A = &\int \psi'_a\psi''_b \mathrm{H} \psi'_a\psi''_b dv + \int \psi'_b\psi''_a \mathrm{H} \psi'_b\psi''_a dv - \\ &- \int \psi'_a\psi''_b \mathrm{H} \psi'_b\psi''_a dv - \int \psi'_b\psi''_a \mathrm{H} \psi'_a\psi''_b dv. \end{aligned} \qquad (20.10)$$

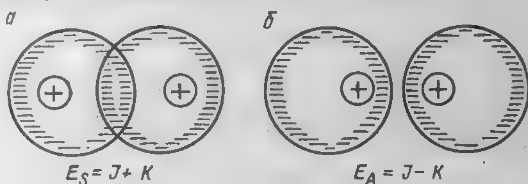
Першыя два інтэгралы ў кожным з ураўненняў (20.10) тоесныя, яны апісваюць энергію зарадавага ўзаемадзеяння электронаў са сваімі ядрамі, гэта так званыя *кулонаўскія інтэгралы (I)* кожнага з атамаў вадароду. Другія два інтэгралы ў кожным з ураўненняў характарызуюць энергію ўзаемадзеяння кожнага электрона з абодвума ядрамі, г. зн. рух кожнага электрона каля абодвух ядзер (абмен электронамі), іх называюць *абменнымі інтэграламі (K)*. Такім чынам, ураўненні (20.10) у кароткай форме можна запісаць:

$$E_S = I + K, \qquad E_A = I - K. \qquad (20.11)$$

Кулонаўскі інтэграл I ў першым прыбліжэнні характары-

зуе энергію ізаляваных атамаў вадароду, а абменны інтэграл K — энергію хімічнай сувязі паміж імі.

З ураўненняў (20.11) відаць, што ў выпадку сіметрычнай хвалевай функцыі ψ_{BA}^{S} (г. зн. калі электроны ў малекуле маюць антыпаралельныя супрацьлеглыя спіны) знак абменнага інтэграла адпавядае сцяжэнню атамаў і ўтварэнню трывалай малекулы. У выпадку ж антысіметрычнай хвалевай функцыі ψ_{BA}^{A} (г. зн. пры паралельных спінах электронаў абодвух атамаў) знак абменнага інтэграла адпавядае адсутнасці хімічнай сувязі паміж атамамі вадароду. На рыс. 20.2.1 прадстаўлена схема ўзаемадзеяння двух атамаў вадароду.



Рыс. 20.2.1. Схема ўзаемадзеяння двух атамаў вадароду з антыпаралельнымі *(а)* і паралельнымі *(б)* спінамі.

Трэба адзначыць, што выразы (20.11) у прыведзенай форме запісу недакладныя, больш строгі разлік прыводзіць да выразаў:

$$E_S = \frac{I + K}{1 + S^2}, \qquad E_A = \frac{I - K}{1 - S^2},$$

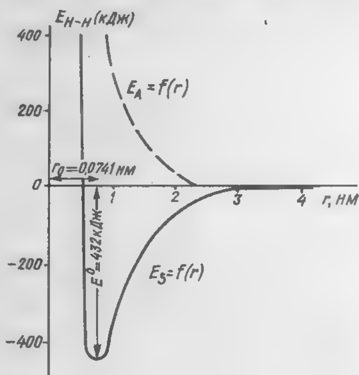
дзе S — так званы *інтэграл перакрывання*, які паказвае ступень перакрывання электронных воблакаў атамаў вадароду пры ўтварэнні малекулы. Калі зрабіць дапушчэнне, што абодва атамы вадароду цалкам сумясціліся, гэта адпавядала б умове $S \leq 1$. Для двух цалкам ізаляваных атамаў, што не ўзаемадзейнічаюць, $S = 0$. Для малекулы H_2 вылічанае значэнне $S = 0{,}75$.

20.3. ВАЛЕНТНАСЦЬ І ГРАНІЦА НАСЫЧЭННЯ

Выкарыстаўшы разгледжаны вышэй квантава-механічны спосаб разліку, Гейтлер і Лондан знайшлі значэнні энергіі хімічнай сувязі і раўнаважнай адлегласці паміж ядрамі атамаў у малекуле вадароду: $E_{H-H} = 302{,}5$ кДж;

$r_0 = 0{,}090$ нм. Эксперыментальна атрыманыя значэнні $E_{\text{Н—Н}} = 457{,}3$ кДж і $r_0 = 0{,}074116$ нм хоць і адрозніваюцца ад разліковых, аднак блізкія да іх у межах той прыбліжанасці, якая была закладзена ў мадэль. Больш дакладны разлік, зроблены Коласам і Рутанам (1960), дазволіў атрымаць значэнні $E_{\text{Н—Н}}$ і r_0, якія практычна супадалі з эксперыментальнымі.

Пры адлегласцях паміж атамамі вадароду, што адрозніваюцца ад раўнаважнай r_0, энергія сувязі $E^0_{\text{Н—Н}}$ прымае розныя значэнні, якія таксама разлічваюць квантава-механічным метадам. На рыс. 20.3.1 прыведзены від



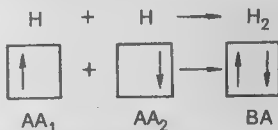
Рыс. 20.3. 1. Крывая патэнцыяльнай энергіі ўзаемадзеяння двух атамаў вадароду:
E_A — з паралельнымі спінамі электронаў;
E_S — з антыпаралельнымі.

залежнасці $E_{\text{Н—Н}} = f(r)$, дзе пункцірная крывая адпавядае антысіметрычнай функцыі ψ^A_{BA}, а суцэльная лінія — сіметрычнай функцыі ψ^S_{BA}. Змяншэнне патэнцыяльнай энергіі пры збліжэнні атамаў вадароду адпавядае ўмацаванню хімічнай сувязі паміж імі, найбольшая трываласць апошняй дасягаецца пры раўнаважнай адлегласці паміж ядрамі r_0. Крывая, атрыманая пры выкарыстанні антысіметрычнай функцыі ψ^A_{BA}, адпавядае павелічэнню патэнцыяльнай энергіі пры збліжэнні атамаў вадароду, спіны электронаў якіх паралельныя. У выніку паміж такімі атамамі хімічная сувязь узнікнуць не можа.

Квантава-механічная мадэль малекулы атрымала колькаснае пацверджанне ў эксперыментальнай хіміі, што дазволіла выкарыстаць *метад валентных сувязей* (ВС), або *электронных пар*, для апісання будовы і энергетыкі больш складаных малекул, утвораных з атамаў розных элементаў перыядычнай сістэмы. Правёўшы разлік энергіі

хімічнай сувязі ў малекуле H_2, Гейтлер і Лондан зрабілі спробу вылічыць энергію далучэння да яе трэцяга атама вадароду: $H_2 + H \rightarrow H_3$. Разлік паказаў, што гэты працэс немагчымы. Адсюль была зроблена выснова: хімічная сувязь, якая ўзнікае ў малекулах за кошт з'яўлення агульнай пары электронаў, мае граніцу насычэння. Двухэлектронная хімічная сувязь атрымала назву *кавалентнай*.

Адзіночныя (ці няспараныя) электроны ў электронных абалонках атамаў, за кошт спарвання якіх узнікае хімічная сувязь у малекулах, называюць валентнымі. Лік агульных электронных пар, што ўтвараюцца пры ўзаемадзеянні атамаў хімічных элементаў, вызначае іх валентнасць. Так, два атамы вадароду, якія маюць па аднаму няспаранаму электрону (г. зн. валентнаму), пры злучэнні ў малекулу H_2 утвараюць адну агульную пару электронаў, г. зн. праяўляюць валентнасць, роўную адзінцы. Схематычна ўтварэнне малекулы H_2 з двух атамаў вадароду можна ўявіць наступным чынам:



(АА — знешняя электронная арбіталь ізаляванага атама $1s^1$).

Такая *сувязь, якая вызначана ўтварэннем вобласці павышанай электроннай шчыльнасці ў прамежку паміж ядрамі атамаў, г. зн. размяшчаецца ўздоўж лініі, што злучае гэтыя ядры, атрымала назву сігма-сувязі (σ-сувязі).*

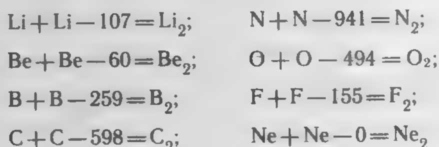
Атамы наступнага за вадародам элемента — гелію — маюць будову $1s^2$. Адсутнасць няспараных электронаў сведчыць аб тым, што валентнасць гелію роўная нулю (злучэнняў не існуе).

Глава 21. МАЛЕКУЛЫ З КРАТНЫМІ СУВЯЗЯМІ І ГІБРЫДНЫМІ АРБІТАЛЯМІ

Будова малекул гома- і гетэразлучэнняў з адзінарнымі σ- і кратнымі π-сувязямі. Праматаванне валентнага стану. Гібрыдызацыя арбіталей. Злучэнні са спалучанымі сувязямі, π-комплексы. Будова крышталёў графіту.

21.1. БУДОВА МАЛЕКУЛ ГОМАЗЛУЧЭННЯЎ

Разгледзім працэсы ўтварэння са свабодных атамаў двухатамных малекул гомазлучэнняў элементаў другога перыяду сістэмы Д. І. Мендзялеева (значэнні энергіі ў кДж):



$Li + Li - 107 = Li_2$; $N + N - 941 = N_2$;

$Be + Be - 60 = Be_2$; $O + O - 494 = O_2$;

$B + B - 259 = B_2$; $F + F - 155 = F_2$;

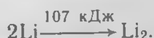
$C + C - 598 = C_2$; $Ne + Ne - 0 = Ne_2$

(энергетычныя эфекты ўтварэння Be_2 і Ne_2 умоўныя, паколькі гэтыя малекулы несінтэзаваныя). Выкарыстаўшы квантава-механічную мадэль, можна ўявіць формы электронных арбіталей атамаў гэтых элементаў. На рыс. 21.1.1 паказана, што сферычныя арбіталі атамаў літыю і берылію аднолькавыя, іх адрознівае толькі заселенасць электронамі $2s$-падузроўню ($Li2s^1$, $Be2s^2$). У атамах бору,

Рыс. 21.1.1. Мадэлі электронных арбіталей атамаў элементаў II перыяду.

вугляроду і азоту электроны (па аднаму) паслядоўна запаўняюць гантэлепадобныя p-арбіталі. Формы арбіталей атамаў кіслароду, фтору, неону аналагічныя атамам азоту, але адрозніваюцца заселенасцю (аднаэлектронныя p-арбіталі пераходзяць у двухэлектронныя).

Разгледзім механізм утварэння хімічных сувязей у двухатамных малекулах гэтых элементаў. Два атамы літыю злучаюцца ў малекулу па схеме, прыведзенай на рыс. 21.1.2. Паколькі атамы літыю маюць па аднаму няспаранаму электрону, пры іх узаемадзеянні ўзнікае агульная пара электронаў. Электронныя арбіталі атамаў літыю перакрываюцца так, што ў прамежку паміж іх ядрамі ўзрастае шчыльнасць электроннага «воблака» і ўтвараецца адзінкавая (адзінарная) хімічная σ-сувязь:

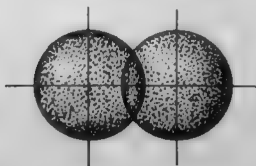


$$2Li \xrightarrow{107\ кДж} Li_2.$$

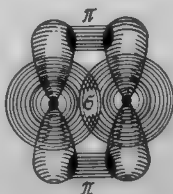
Атамы берылію, якія не маюць няспараных электронаў, звязвацца ў малекулу Be_2 не павінны. Аднак калі надаць атаму берылію энергію, то можна перавесці яго ва ўзбуджаны стан (двухвалентны)

$$Be(2s^2) + 518\ кДж \rightarrow Be^*(2s^1p^1)$$

і тады атамы з дзвюма парамі няспараных s- і p-электронаў экзатэрмічна злучаюцца паміж сабой, утвараючы малекулу (рыс. 21.1.3). *Хімічная сувязь, утвораная за кошт перакрывання дзвюх p_z (ці p_y)-арбіталей не па лініі, што злучае ядры атамаў, а на перыферыі ад яе, атрымала назву π-сувязі (пі-сувязі) (перакрыванне дзвюх p_x-арбіталей уздоўж восі x дае σ-сувязь).* На ўзбуджэнне валентнага стану двух атамаў берылію патрабуецца энергія 518 кДж; энергія σ- і π-сувязей двух такіх узбуджаных атамаў складае ≈578 кДж. Такім чынам, выніковая энергія сувязі ў малекуле Be_2 павінна быць каля 60 кДж. Малекула Be_2 з



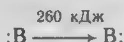
Рыс. 21.1.2. Схема σ-сувязі ў малекуле Li_2.



Рыс. 21.1.3. Схема малекулы Be_2.

такой невялікай трываласцю ўжо пры тэмпературах парадку 500—700 °С не павінна існаваць, у той час як ціск пары крышталічнага берылію на граніцы адчувальнасці сучасных прыбораў (напрыклад, масспектрометраў) можна заўважыць толькі вышэй 900 °С. Таму нядзіўна, што малекула Be_2 дагэтуль эксперыментальна не выяўлена і не вывучана.

Атамы наступнага за берыліем элемента — бору — маюць па аднаму няспаранаму p-электрону. Прымяненне метаду ВС дае спрошчаную мадэль малекулы B_2, утворанай за кошт перакрывання p-арбіталей з утварэннем адной двухэлектроннай σ_{p-p}-сувязі (рыс. 21.1.4):



$$:B \xrightarrow{260\ кДж} B:$$

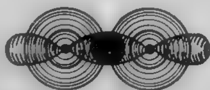
Магчымы і другі варыянт, калі маюць месца папярэдняе ўзбуджэнне аднаго з $2s^2$-электронаў кожнага атама бору і пераход яго на свабодную p-арбіталь:

$$B(2s^2p) + 530\ кДж \rightarrow B^*(2sp^2).$$

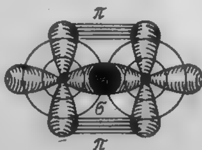
Для ўзбуджэння, ці *праматавання*, трохвалентнага стану атамаў бору патрабуецца 1060 кДж энергіі (на малекулу B_2), у выніку чаго ў кожным атаме з'яўляюцца па тры няспараныя электроны, якія прымаюць удзел ва ўтварэнні сувязей у малекуле B_2. Перакрыванне p-арбіталей па-за лініяй, што злучае ядры атамаў, адпавядае ўтварэнню π-сувязі. Такім чынам, у выніку ўзаемадзеяння ўзбуджаных атамаў бору ўтвараюцца адна σ-сувязь і дзве π-сувязі. Сумарная энергія іх складае 1320 кДж. Адсюль выніковую трываласць сувязі ў малекуле B_2 знаходзяць з рознасці

$$E_{B\equiv B} = 1320 - 1060 = 260\ кДж.$$

Мадэль з трайной сувяззю ў гэтай малекуле часткова тлумачыць больш высокую энергію сувязі паміж атамамі бору (260 кДж), чым у малекуле Li_2 (энергія сувязі 107 кДж).



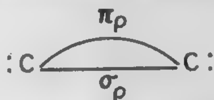
Рыс. 21.1.4. Схема малекулы B_2, утворанай няўзбуджанымі атамамі бору.



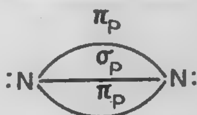
Рыс. 21.1.5. Схема малекулы C_2.

Аднак абедзве мадэлі малекулы B_2 не тлумачаць наяўнасці ў яе магнітных уласцівасцей, названых *парамагнетызмам*, які быў устаноўлены эксперыментальна, і таму не могуць лічыцца строгімі.

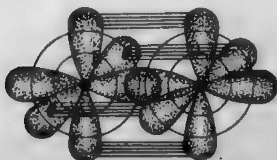
Атамы вугляроду маюць у асноўным стане электронную структуру $C(2s^2p^2)$, г. зн. два няспараныя электроны. За кошт гэтых электронаў атамы вугляроду ўтвараюць малекулу C_2 (рыс. 21.1.5). У выніку перакрывання напалову заселеных аднаэлектронных p-арбіталей двух атамаў вугляроду ўтвараюцца дзве двухэлектронныя сувязі з энергіяй 600 кДж (сярэдняя энергія адзінкавай сувязі 300 кДж). Зыходзячы з гэтага, штрыхавая мадэль малекулы C_2 можа быць паказана наступным чынам:

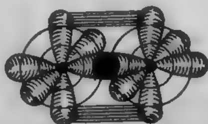


Для азоту характэрна электронная канфігурацыя атамаў — $2s^2p^3$, г. зн. наяўнасць у асноўным стане трох няспараных электронаў (трох аднаэлектронных p-арбіталей). За кошт перакрывання арбіталей утвараюцца малекула N_2 (рыс. 21.1.6), адна σ-сувязь і дзве π-сувязі:



Сумарная энергія ўсіх трох сувязей у самай трывалай з усіх двухатамных малекул элементаў II перыяду роўная 941 кДж, сярэдняя энергія адзінкавай сувязі ў малекуле N_2 складае 314 кДж. Умацаванне адзінкавай сувязі адбываецца за кошт змяншэння міжʼядзернай адлегласці ў малекуле азоту ў параўнанні з двухатамнай малекулай вуг-


Рыс. 21.1.6. Схема сувязей у малекуле N_2.


Рыс. 21.1.7. Схема малекулы O_2.

ляроду ў 1,2 разы і ўзросшым перакрываннем электронных арбіталей.

За азотам у сямействе элементаў II перыяду ідзе кісларод. Будову яго знешняга электроннага слоя апісваюць канфігурацыяй $2s^2p^4$. Гэта азначае, што з шасці электронаў два з'яўляюцца няспаранымі, *вызначаючымі валентнасць* атама кіслароду. Два такія атамы ўтвараюць малекулу O_2 (рыс. 21.1.7). У адпаведнасці з уяўленнямі метаду ВС чатыры няспараныя электроны (па два ад кожнага атама) павінны даваць адну σ_p і адну π_p-сувязь:

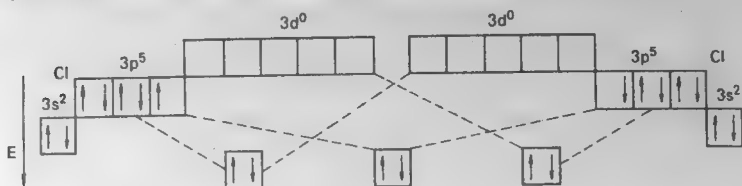
$$:O \overset{\pi_p}{\underset{\sigma_p}{=}} O:$$

Сумарная энергія сувязі складае 493 кДж, а адзінкавая — 247 кДж, г. зн. істотна меншая, чым у малекуле азоту. Між'ядзерная адлегласць у малекуле кіслароду большая, чым у малекуле азоту, у 1,1 раза, што і вызначае меншую ступень перакрывання яго электронных p-арбіталей і зніжэнне энергіі адзінкавай сувязі. Гэтаму ж садзейнічаюць і арбіталі спараных электронаў, якія ўзаемна расштурхваюцца, аслабляючы сувязь. Трэба адзначыць, што прыведзеная на рыс. 21.1.7 схема будовы малекулы O_2 нястрогая. Доследным шляхам устаноўлена, што малекулы кіслароду, як і малекулы B_2, валодаюць ярка выражанымі парамагнітнымі ўласцівасцямі, г. зн. у гэтых малекулах павінны быць няспараныя электроны, якія тэорыяй валентных сувязей не апісваюцца.

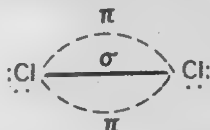
Атамы фтору характарызуюцца канфігурацыяй другога электроннага слоя $2s^2p^5$. Гэта значыць, што з сямі электронаў знешняга слоя толькі адзін застаецца няспараным і вызначае валентныя магчымасці фтору. Два атамы фтору за кошт утварэння агульнай электроннай пары злучаюцца ў малекулу (рыс. 21.1.8). Трываласць адзінай σ_p-сувязі ў гэтай малекуле роўная 155 кДж. Паколькі ўсе астатнія арбіталі атамаў цалкам заселены парамі электронаў, ніякіх дадатковых магчымасцей для ўмацавання сувязі ў малекуле няма.

Рыс. 21.1.8. Схема малекулы F_2.

Варта адзначыць, што аналаг фтору — хлор утварае двухатамныя малекулы Cl_2 з трываласцю сувязі 239 кДж, такое павелічэнне трываласці (у параўнанні з F_2) тлумачаць кратнасцю сувязі ў гэтай малекуле. У адрозненне ад фтору атамы хлору маюць свабодныя d-арбіталі:



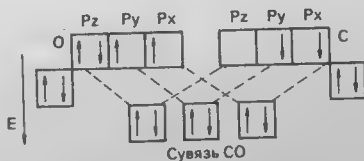
Таму хімічная сувязь у малекуле Cl_2 узнікае не толькі за кошт утварэння σ_{p-p}-сувязі з двух няспараных $3p_x$-электронаў, але і ў адрозненне ад малекулы F_2 за кошт двухэлектроннай $3p_y$-арбіталі аднаго атама хлору і свабоднай $3d$-арбіталі другога атама хлору, утвараючы



дзве дадатковыя π-сувязі, што і тлумачыць умацаванне сувязі.

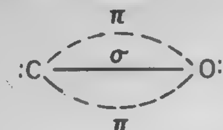
21.2. БУДОВА МАЛЕКУЛ ГЕТЭРАЗЛУЧЭННЯЎ

Дадзім кароткую характарыстыку валентных сувязей у малекулах гетэразлучэнняў. У малекуле CO сумарная трываласць сувязі складае 1072 кДж, малекула мае будову



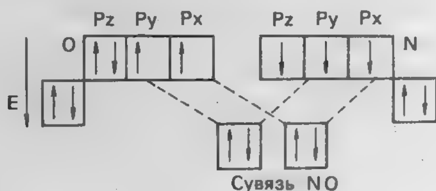
За кошт двух няспараных $2p_x$- і $2p_y$-электронаў кожнага з атамаў у малекуле CO ўтвараецца па адной σ_{p-p}- і π_{p-p}-сувязі. Акрамя гэтага, двухэлектронная p_z-арбіталь

атама кіслароду і свабодная p_z-арбіталь атама вугляроду за кошт *донарна-акцэптарнага ўзаемадзеяння* ўтвараюць трэцюю, так званую кавалентную, π_{p-p}-сувязь. Таму структуру малекулы CO можна ўявіць наступным чынам:

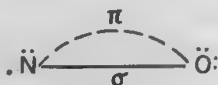


У выніку агульны лік электронаў, што ўдзельнічаюць ва ўтварэнні трайной сувязі ў малекуле CO, такі ж, як і ў малекуле N_2. Падобныя малекулы называюць *ізаэлектроннымі*.

Разгледзім будову двухатамнай малекулы аксіду азоту NO, што мае трываласць сувязі 627 кДж. Электронныя арбіталі атамаў азоту і кіслароду маюць будову



У выніку перакрывання атамных аднаэлектронных p_x- і p_y-арбіталей утвараюцца валентныя σ_{p-p}- і π_{p-p}-сувязі:



Пры гэтым на арбіталі p_z атама азоту застаецца адзін няспараны электрон, наяўнасць якога тлумачыць хімічную актыўнасць аксіду азоту. Так, кіслародам паветра NO акісляецца да NO_2 пры звычайнай тэмпературы без удзелу каталізатараў.

На аснове кароткага аналізу энергетыкі і электроннай структуры некаторых двухатамных малекул напомнім асноўныя палажэнні метаду ВС, або электронных пар Гейтлера і Лондана:

1. *Хімічная сувязь паміж атамамі ўзнікае за кошт спінвалентнай інтэрферэнцыі стаячых хваль аднаэлектронных атамных арбіталей, лік якіх вызначае валентнасць эле-*

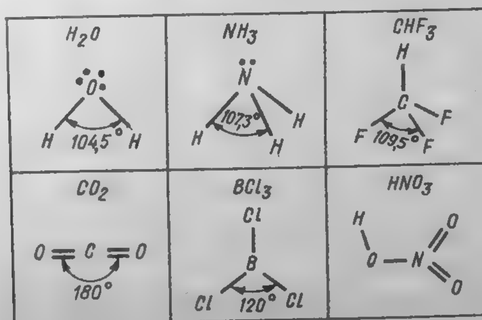
мента ў злучэнні. Калі два такія электроны з супрацьлеглымі спінамі (па аднаму ад кожнага атама) інтэферыруюць у пару, г. зн. утвараюць *валентную арбіталь*, агульную для гэтых атамаў, то атрымаецца адзінкавая (ці адзінарная) хімічная сувязь. Такіх электронных пар (сувязевых арбіталей) паміж двума атамамі можа быць і больш, чым адна. У гэтым выпадку ўтвараюцца так званыя кратныя (двайныя, трайныя) сувязі.

2. Акрамя спін-валентнай інтэферэнцыі няспараных электронаў, што прыводзіць да ўтварэння сувязевых электронных пар, магчыма *донарна-акцэптарная інтэферэнцыя электроннай пары аднаго атама з вакантнай арбіталлю другога.* Пры гэтым утвараецца *каардынацыйная хімічная сувязь.*

3. *Утварэнне хімічнай сувязі суправаджаецца інтэферэнцыяй электронных хваль* (перакрываннем арбіталей), г. зн. утварэннем паміж атамамі зон з павышанай шчыльнасцю электроннага «воблака». Такая сувязь мае прасторавую накіраванасць, вызначаемую формай і палажэннем у прасторы арбіталей атамаў, што ўзаемадзейнічаюць.

4. *Трываласць хімічнай сувязі залежыць ад ступені перакрывання атамных арбіталей*, шчыльнасці электроннага воблака (шчыльнасці верагоднасці $\psi^2 dv$), а таксама эфектыўных значэнняў зараду і радыуса атама.

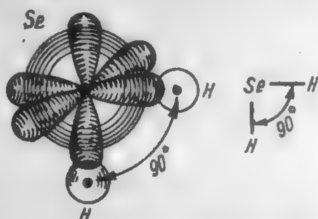
Адна з важных якасцей метаду ВС — абаснаванне з'явы накіраванасці хімічных сувязей у малекулах. На рыс. 21.2.1 прыведзены структуры некаторых неарганічных малекул. Гэтыя структуры рэзка адрозніваюцца і як быццам не звязаны ніякай агульнай заканамернасцю. Сапраўды, з дзвюх трохатамных малекул H_2O і CO_2 першая мае вуглавую, а другая — лінейную структуру, у чатырох-



Рыс. 21.2.1. Структуры некаторых неарганічных малекул.

атамнай малекулы NH_3 структура піраміды, а у BCl_3 — плоскага трохвугольніка; пяціатамная малекула CHF_3 мае структуру тэтраэдра, а HNO_3 — складаную фігуру, што нагадвае скарпіёна. Адсюль узнікае пытанне: ці можна з пазіцый метаду ВС растлумачыць такую разнастайнасць форм малекул? Сучасная тэорыя дае на гэта пытанне станоўчы адказ, сутнасць якога заключаецца ў раскрыцці сэнсу накіраванай валентнасці.

Разгледзім у якасці прыкладу структуру малекулы H_2Se (рыс. 21.2.2). Знешні, чацвёрты, электронны слой



Рыс. 21.2.2. Схема малекулы H_2Se.

атама селену ($4s^2p^4$) утрымлівае два няспараныя электроны на аднаэлектронных p_x- і p_z-арбіталях. Два атамы вадароду маюць па аднаму няспаранаму $1s^1$-электрону, якія перакрываюцца p_x- і p_z-арбіталямі селену. У выніку тэарэтычна павінна атрымацца малекула з вуглом HSeH, роўным 90°, у сапраўднасці ў малекуле H_2Se вугал складае 91°. Аналагічна ў малекуле SbH_3 атам сурмы ў пятым электронным слоі $5s^2p^3$ мае тры ўзаемна перпендыкулярныя аднаэлектронныя p-арбіталі, таму ўсе тры вуглы HSbH павінны быць роўнымі 90° і малекула мець выгляд трыганальнай піраміды. Дослед пацвярджае такую структуру, уносячы толькі невялікую папраўку на вугал 91,3°. Такім чынам, калі за кошт p-арбіталей утвараюцца дзве або тры σ-сувязі, то яны павінны размяшчацца паміж сабой пад вуглом, блізкім да 90°.

Аднак з рыс. 21.2.1 відаць, што ў многіх выпадках гэта ўмова па якіх-небудзь прычынах не выконваецца. У малекуле аміяку NH_3 замест чакаемых вуглоў HNH, роўных 90°, дослед дае вугал 107,3°. Гэтак жа і ў малекуле вады H_2O: валентны вугал атрымліваюць роўным 104,5°. Прыведзеныя прыклады сведчаць аб тым, што ў разглядаемых малекулах мае месца іншая сіметрыя, чым гэта азначаецца будовай электронных абалонак цэнтральных атамаў.

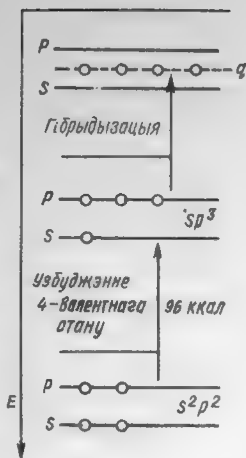
Разгледзім больш падрабязна малекулу BCl_3, сумарная энергія сувязей якой 1343 кДж. Шматлікія даследа-

ванні паказваюць, што ўсе атамы хлору ў гэтай малекуле раўнапраўныя, размяшчаюцца ў адной плоскасці і аднолькава аддалены ад атама бору. Такім чынам, энергія кожнай з трох сувязей роўная 448 кДж. Будова электроннай абалонкі нейтральнага ўзбуджанага атама бору з трыма адзіночнымі электронамі, г. зн. трохвалентнага, такая, што з трох няспараных электронаў $2sp^2$ адзін утварае s-арбіталь, а два астатнія — p-арбіталі, якія перасякаюцца пад прамым вуглом. Калі тры атамы хлору далучаюцца да такога атама бору, то два з іх, p-арбіталі якіх перакрыюцца з p-арбіталямі атама бору, утвараюць сувязевы вугал Cl — B — Cl, роўны 90°. Трэці ж атам хлору, p-арбіталь якога перакрыецца са сферычнай s-арбіталлю атама бору, зойме на ёй няпэўнае становішча. Энергіі і даўжыні такіх сувязей павінны быць рознымі, што супярэчыць эксперыменту, г. зн. плоскай, сіметрычнай малекуле з трыма зусім аднолькавымі сувязямі. Аналагічна гэтаму дослед прыводзіць да лінейнай, а не вугалковай малекулы хлорыстага берылію і строга тэтраэдрычнай малекулы метану.

21.3. ГІБРЫДЫЗАЦЫЯ АРБІТАЛЕЙ

Для ўстаранення супярэчнасці паміж тэорыяй і эксперыментам амерыканскія вучоныя Дж. Слетэр і Л. Полінг прапанавалі мадэль асобым чынам узбуджанага цэнтральнага атама ў малекуле. Згодна з гэтай мадэллю, *электронныя арбіталі такога атама розныя па энергіі, а значыцца, па форме і прасторавым размяшчэнні да ўзбуджэння, але могуць быць роўнымі па ўзроўнях энергіі пасля ўзбуджэння.* Такія арбіталі атрымалі назву *гібрыдных*, ■ сам эфект — *гібрыдызацыі арбіталей.* Аднак трэба адзначыць, што гібрыдызацыя не фізічная з'ява, гэта ўсяго толькі ўнутрана несупярэчлівая мадэль, матэматычны прыём, які дазваляе колькасна апісаць рэальныя структуры малекул, іх энергетыку.

На рыс. 21.3.1 прыведзена схема ўзбуджэння чатырохвалентнага стану ў атаме вугляроду (400 кДж) і пераходу ўзбуджаных арбіталей у гібрыдны стан (255 кДж), абазначаемы сімвалам q. Гэтыя дзве энергетычныя ступені ўзбуджэння, што патрабуюць для ажыццяўлення 655 кДж, могуць быць рэалізаваны толькі пры ўмове, калі наступны экзатэрмічны эфект утварэння хімічных сувязей з лішкам перакрые іх. І сапраўды, узаемадзеянне атама



Рыс. 21.3.1. Схема ўзбуджэння гібрыднага стану арбіталей у атаме вугляроду.

вугляроду, які мае чатыры гібрыдныя арбіталі, з чатырма атамамі вадароду супраўваджаецца экзаэфектам:

$$C_{гібр} + 4H = CH_4, \quad \Delta H^0 = -2317 \text{ кДж},$$

лішак якога над эндаэфектам гібрыдызацыі складае $-2317+655=-1662$ кДж або на кожную сувязь C—H — 416 кДж. Гэты энергетычны выйгрыш і стабілізуе гібрыдны стан арбіталей, у выніку чаго ўтвараецца трывалая сіметрычная тэтраэдрычная малекула CH_4.

Важнай умовай гібрыдызацыі арбіталей з'яўляецца блізкасць паміж энергетычнымі ўзроўнямі зыходных атамных арбіталей. Калі адрозненне ва ўзроўнях энергіі (негібрыдных арбіталей) вялікае, то энергія гібрыдызацыі (узбуджэння) будзе такой вялікай, што стане немагчымым перакрыць яе энергіяй утворанай хімічнай сувязі.

У табл. 21.1 прыведзены схемы няўзбуджаных і гібрыдных арбіталей атамаў некаторых элементаў ва ўтвараемых імі злучэннях.

З табліцы вынікае, што гібрыдныя арбіталі цэнтральнага атама павінны адпавядаць патрабаванню найбольшага перакрывання арбіталей атамаў, што злучаюцца. Таму гібрыдныя арбіталі атамаў у малекулах забяспечваюць найбольш трывалыя сувязі (табл. 21.2).

У атамаў, зарад ядра якіх малы і, значыцца, валентныя электроны займаюць блізкія да ядра арбіталі, для гібрыдызацыі ў асноўным выкарыстоўваюцца толькі *s*- і *p*-арбіталі (адрозненне ў энергіі *s*- і *d*-арбіталей вельмі вялікае). У атамаў з вялікім зарадам ядра валентныя электроны займаюць далёкія ад яго арбіталі, таму розніца ў энергіі *s*-, *p*- і *d*-арбіталей змяншаецца, і яны могуць прымаць удзел у гібрыдызацыі. Так, у малекуле $BeCl_2$ мае месца *sp*-гібрыдызацыя арбіталей атама берылію. Выніковыя хвалевыя функцыі гэтых гібрыдных *q*-арбіталей:

$$\psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_s + \psi_x),$$

Табл. 21.1. **Гібрыдныя станы атамаў некаторых элементаў у малекулах і іонах**

Элемент	Асноўны валентны стан атама	Гібрыдны стан атама ў злучэнні	Структура малекул і іонаў (валентны вугал)
Be	$2s^2$	$q^2 = sp$	$Cl\overset{\sigma}{—}Be\overset{\sigma}{—}Cl$ 180°
B	$2s^2p$	$q^3 = sp^2$	BF_3: F, F, F каля B; 120°
C	$2s^2p^2$	$q^4 = sp^3$	CH_4: H, H, H, H каля C; 109,4°
N	$2s^2p^3$	$q^4 = sp^3$	$[NH_4]^{1+}$: H, H, H, H каля N; 109,4°
S	$3s^2p^4$	$q^6 = sp^3d^2$	SF_6: F, F, F, F, F, F каля S; 90°

Табл. 21.2. **Параўнанне трываласці гібрыдных і негібрыдных малекул і радыкалаў**

Злучэнне	Сувязь	Характар сувязі	Энергія сувязі, кДж	Умацаванне, кДж
$\cdot\dot{C}H$	C—H	Простая	347	—
$\cdot\dot{C}H_2$	C—H	Гібрыдная	431	84
$\cdot\dot{C}H_3$	C—H	«	410	63
CH_4	C—H	«	414	67
$\cdot\dot{N}H$	N—H	Простая	356	—
$\cdot NH_2$	N—H	Гібрыдная	368	12
NH_3	N—H	«	389	33
$\cdot OH$	O—H	Простая	423	—
OH_2	O—H	Гібрыдная	462	39

$$\psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_s - \psi_x).$$

Гэтыя дзве функцыі з'яўляюцца люстраным адбіткам адна адной. Адпаведныя ім арбіталі прасторава размяшчаюцца так, як паказана ў табл. 21.1.

У малекуле CH_4 у атама вугляроду мае месца sp^3-гібрыдызацыя. Выніковыя хвалевыя функцыі пры гэтым маюць выгляд:

$$\psi_1 = \frac{1}{2}(\psi_s + \psi_{p_x} + \psi_{p_y} + \psi_{p_z});$$

$$\psi_2 = \frac{1}{2}(\psi_s + \psi_{p_x} - \psi_{p_y} - \psi_{p_z});$$

$$\psi_3 = \frac{1}{2}(\psi_s - \psi_{p_x} + \psi_{p_y} - \psi_{p_z});$$

$$\psi_4 = \frac{1}{2}(\psi_s - \psi_{p_x} - \psi_{p_y} + \psi_{p_z}).$$

Гэтыя гібрыдныя sp^3-арбіталі накіраваны ў прасторы да вяршынь тэтраэдра.

Уключэнне d-арбіталей у працэс утварэння хімічных сувязей робіць магчымым ажыццяўленне плоскай квадратнай канфігурацыі размяшчэння гібрыдных арбіталей, у іоне $AuCl_4^-$ чатыры гібрыдныя хвалевыя функцыі маюць выгляд:

$$\psi_1 = \frac{1}{2}\psi_s + \frac{1}{\sqrt{2}}\psi_{p_x} + \frac{1}{2}\psi_{d_{x^2-y^2}};$$

$$\psi_2 = \frac{1}{2}\psi_s - \frac{1}{\sqrt{2}}\psi_{p_x} + \frac{1}{2}\psi_{d_{x^2-y^2}};$$

$$\psi_3 = \frac{1}{2}\psi_s + \frac{1}{\sqrt{2}}\psi_{p_x} - \frac{1}{2}\psi_{d_{x^2-y^2}};$$

$$\psi_4 = \frac{1}{2}\psi_s - \frac{1}{\sqrt{2}}\psi_{p_x} - \frac{1}{2}\psi_{d_{x^2-y^2}}$$

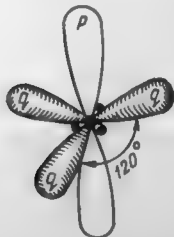
(тут ніжні індэкс $d_{x^2-y^2}$ указвае на тое, што d-арбіталь размяшчаецца ў плоскасці xy уздоўж восей каардынат). З удзелам d-арбіталей магчыма і больш складаная камбінацыя гібрыдных арбіталей, як гэта мае месца, напрыклад, у іонах $PtCl_6^{2-}$ (d^2sp^3-гібрыдызацыя) і $[Mo(CN)_8]^{4-}$ (d^4sp^3-гібрыдызацыя). У першым выпадку гібрыдызацыя арбіталей прыводзіць да ўтварэння актаэдрычнай структуры іона, у другім — да дадэкаэдрычнай. У табл. 21.3 прыве-

Табл. 21.3. **Тыпы сіметрыі малекул (іонаў)**

Від гібрыдызацыі	Сіметрыя малекулы (іона)	Прыклады
sp—(q^2)	Лінейная	$BeCl_2$, $HgCl_2$, CO_2
sp^2—(q^3)	Плоская трохвугольная	BF_3, NO_3^-
sp^3—(q^4)	Тэтраэдрычная	CCl_4, NH_4^+, PO_4^{3-}, BF_4^-
dsp^2—(q^4)	Плоская	$AuCl_4^-$, $Pt(NH_3)_2Cl_2$
dsp^3—(q^5)	Трыганальна-біпірамідальная	PCl_5, $NbCl_5$, $MoCl_5$
d^2sp^3—(q^6)	Актаэдрычная	$PtCl_6^{2-}$, $Co(NH_3)_6^{3+}$, $Cr(H_2O)_6^{3+}$
d^4sp^3—(q^8)	Дадэкаэдрычная	$Mo(CN)_8^{4-}$

дзены тыпы сіметрый і форм малекул (іонаў), што адпавядаюць розным відам гібрыдызацыі.

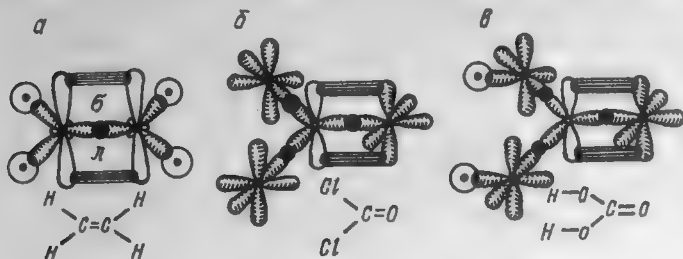
Мадэль гібрыдызацыі электронных арбіталей неабавязкова распаўсюджваюць на ўсе арбіталі атама. Вядомы выпадкі, калі мадэль патрабуе лічыць частку арбіталей гібрыднымі, г. зн. усярэдненымі па энергіях і дадаткова сіметрызаванымі па размяшчэнні ў прасторы, а частку — негібрыднымі. Разгледзім падобны выпадак на прыкладзе некаторых вытворных вугляроду. Вядома, што будову такіх злучэнняў, як этылен C_2H_4 і фасген $COCl_2$, тлумачаць аднолькавым характарам гібрыдызацыі арбіталей атамаў вугляроду ў гэтых малекулах. З чатырох аднаэлектронных арбіталей атама вугляроду (адной *s*- і трох *p*-) тры лічаць гібрыднымі, яны ўтвараюць сваім размяшчэннем фігуру правільнай трохпрамянёвай зоркі (sp^2-гібрыдызацыя), а адну *p*-арбіталь — негібрыднай, яна размяшчаецца перпендыкулярна да плоскасці зоркі (рыс. 21.3.2). За



Рыс. 21.3.2. Схема гібрыдных sp^2-арбіталей у атаме вугляроду.

кошт гібрыдных sp^2-арбіталей атам вугляроду ўтварае тры σ-сувязі (дзве з атамамі іншых элементаў і адну з суседнім атамам вугляроду, што мае аналагічна размешчаную *p*-арбіталь).

Схемы структур малекул этылену і фасгену прыведзены на рыс. 21.3.3, з якіх відаць, што акрамя σ-сувязі паміж атамамі вугляроду ў малекуле этылену ўтвараецца таксама адна π-сувязь. У выніку два атамы вугляроду ў этыле-



Рыс. 21.3.3. Схема малекул з σ- і π-сувязямі пры наяўнасці sp^2-гібрыдызацыі.

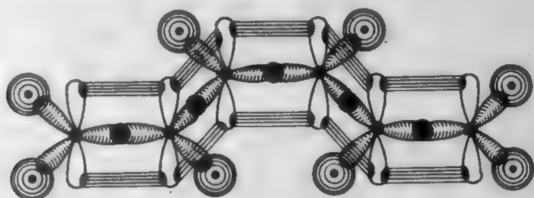
не, а таксама атамы вугляроду і кіслароду ў фасгене аказваюцца звязанымі *двайнымі сувязямі* і пры гэтым атамы вадароду ў этылене размяшчаюцца ў адной плоскасці. Энергія ў малекуле этылену размеркавана па сувязях так, што адзінарная сувязь С—Н (414 кДж) атрымліваецца прыкладна ў 1,5 раза менш трывалай, чым двайная С=С (595 кДж): дадатковая π-сувязь істотна ўзмацняе малекулу этылену. Насупраць, у малекуле этану C_2H_6, дзе для арбіталей атамаў вугляроду характэрна sp^3-гібрыдызацыя і адсутнасць π-сувязі, трываласць сувязі С—С (347 кДж) меншая, чым С—Н (413 кДж).

Такім чынам, асаблівасць sp^2-гібрыдызацыі і ўдзел негібрыднай *p*-арбіталі ва ўтварэнні сувязі ствараюць эфект узмацнення сувязі вуглярод — вуглярод у малекуле C_2H_4 і павялічваюць яе кратнасць (сувязь становіцца двайной). З рыс. 21.3.3 відаць, што аналагічным чынам атам вугляроду ў малекуле фасгену $COCl_2$ утварае з атамамі хлору нетрывалыя адзінарныя σ-сувязі, а з атамам кіслароду — трывалую двайную сувязь (адну σ- і адну π-).

21.4. ЗЛУЧЭННІ СА СПАЛУЧАНЫМІ СУВЯЗЯМІ

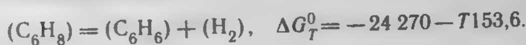
Пяройдзем да разгляду злучэнняў, што ўтрымліваюць ланцугі атамаў вугляроду, арбіталі якіх характарызуюцца sp^2-гібрыдызацыяй. Такія атамы могуць злучацца паміж сабой не толькі па два (як у малекуле C_2H_4), але і больш,

утвараючы ланцугі, як, напрыклад, у малекуле C_6H_8. На рыс. 21.4.1 паказана, што кожны атам вугляроду ў гэтай малекуле мае тры гібрыдныя sp^2-арбіталі, за кошт якіх паміж атамамі ўтвараюцца σ-сувязі. Негібрыдныя *p*-арбіталі ўсіх атамаў вугляроду, аднолькава зарыентаваныя ў прасторы, перакрываючыся адна з адной, утвараюць бесперапынную π-арбіталь па ўсёй даўжыні малекулы C_6H_8, якая атрымала назву *нелакалізаванай (дэлакалізаванай)* ці *спалучанай сувязі*. Эфект спалучэння *p*-арбіталей прыводзіць да ўтварэння адзінай для ўсіх аб'яднаных гэтай сувяззю атамаў вугляроду π-арбіталі з бесперапыннай ва ўсіх яе частках шчыльнасцю электроннага воблака *(эфект дэлакалізацыі* электронаў).

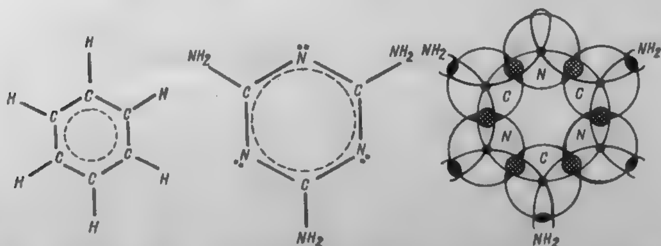


Рыс. 21.4.1. Схема σ- і спалучаных π-сувязей у малекуле C_6H_8.

Калі ў разгледжанай вышэй малекуле C_6H_8 якім-небудзь спосабам адарваць па аднаму атаму вадароду і вызваленыя сувязевыя арбіталі замкнуць паміж сабой, то атрымаецца цыклічная плоская шасцічленная малекула бензолу C_6H_6 (рыс. 21.4.2). Тут мае месца сістэма спалучаных сувязей, раўнамерна размеркаваных уздоўж усяго бензольнага кольца і надаючых яму павышаную трываласць. Адсюль экзаэргічнасць рэакцыі:



$$(C_6H_8) = (C_6H_6) + (H_2), \quad \Delta G_T^0 = -24\,270 - T153{,}6.$$

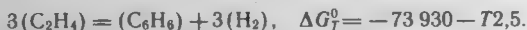


Рыс. 21.4.2. Схема спалучаных сувязей у малекулах $C_3N_3(NH_2)_3$ і C_6H_6.

Таксама надзвычай экзаэргічная рэакцыя ўтварэння бензолу з трох малекул ацэтылену C_2H_2 з трывалымі трайнымі сувязямі:

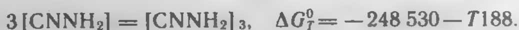
$$3(C_2H_2) = (C_6H_6), \quad \Delta G_T^0 = -597\,310 + T337{,}6,$$

і з трох малекул этылену C_2H_4:



$$3(C_2H_4) = (C_6H_6) + 3(H_2), \quad \Delta G_T^0 = -73\,930 - T2{,}5.$$

Прыкладам неарганічнага злучэння са спалучанымі двайнымі *(кан'югіраванымі)* сувязямі можа служыць меламін $C_3N_3(NH_2)_3$ (рыс. 21.4.2). Яго экзатэрмічна атрымліваюць палімерызацыяй цыанаміду $CN - NH_2$:

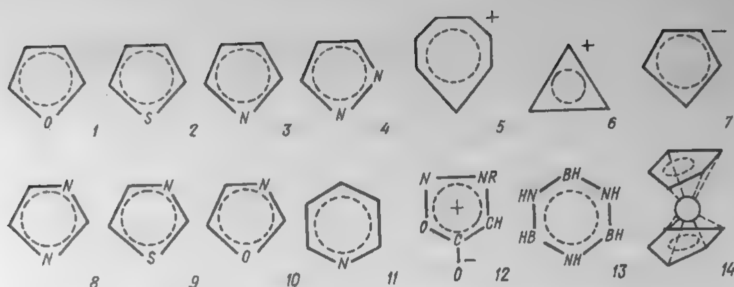


$$3[CNNH_2] = [CNNH_2]_3, \quad \Delta G_T^0 = -248\,530 - T188.$$

Ва ўтворанай цыклічнай малекуле чаргуюцца атамы вугляроду і азоту, яны і атамы вугляроду ў малекуле бензолу звязаны спалучанымі, ці кан'югіраванымі, сувязямі. З прыведзенага вышэй ураўнення вынікае, што і ў гэтым выпадку энергетычна выгадна ўтварэнне ў малекуле дэлакалізаванай π-сувязі, г. зн. малекула меламіну стабілізавана эфектам спалучэння сувязей.

Падобныя цыклічныя малекулы з дэлакалізаванай спалучанай π-арбіталлю апісаны і ў арганічнай, і ў неарганічнай хіміі, яны атрымалі назву *араматычных*. Гістарычна гэта назва ўзнікла ў адносінах вытворных бензолу, многія з якіх валодаюць прыемным пахам. Пазней да араматычных сталі далучаць вытворныя нафталіну, антрацэну, фенантрэну і іншыя, малекулы якіх утрымліваюць сучлененыя па гранях бензольныя кольцы. Было ўстаноўлена, што ўтварэнне спалучаных π-сувязей энергетычна ўзмацняе іх. Так, у бензоле гэта ўзмацненне складае 167 кДж/моль, у нафталіне — 314, у антрацэне — 440 кДж/моль.

Па меры сінтэзу і вывучэння злучэнняў са спалучанымі сувязямі паняцце араматычнасці было перанесена на шматлікія гетэрацыклічныя злучэнні, частка якіх схематычна прадстаўлена на рыс. 21.4.3, *1—7*. У гэтых малекулах, як і ў малекуле бензолу, утвараецца спалучаная сістэма з шасці π-электронаў, хаця ў вяршынях і размяшчаюцца толькі пяць атамаў. Тут ва ўтварэнні дэлакалізаванай π-арбіталі прымаюць удзел чатыры *p*-электроны атамаў вугляроду і два *p*-электроны атама кіслароду (серы, азоту). Энергія спалучэння ў гэтых малекулах таксама дастаткова вялікая, хаця і некалькі меншая, чым у бензоле. Напрыклад, у малекуле тыяфену гэта энергія роўная



Рыс. 21.4.3. Схема структур гетэрацыклічных злучэнняў:
1 — фуран; *2* — тыёфен; *3* — пірол; *4* — піразол; *5* — імідазол; *6* — тыязол; *7* — гексазол; *8* — пірыдзін; *9* — катыён трапілію; *10* — катыён цыклапрапенілію; *11* — аніён цыклапентадыенілу; *12* — біпалярны сіднон; *13* — боразол; *14* — ферацэн.

130 кДж/моль, у малекулах піролу і фурану — каля 96 кДж/моль.

21.5. π-КОМПЛЕКСЫ

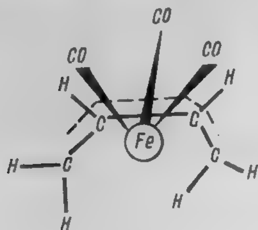
Да неарганічных араматычных злучэнняў належыць баразол, а да металаарганічных — ферацэн (рыс. 21.4.3, *14*). Ферацэн $Fe(C_5H_5)_2$ з'яўляецца комплексным злучэннем іона металу і двух араматычных іонаў. Такія злучэнні атрымалі назву *металацэнавых π-комплексаў*, у іх дэлакалізаваная π-арбіталь выконвае ролю носьбіта адмоўнага зараду (донара электрона). Іншымі прыкладамі падобных злучэнняў могуць служыць $(C_5H_5)_2M_1$; $(C_5H_5)_2M_1X$ і $(C_5H_5)_2M_2X_3$, дзе M_1 — Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni; M_2 — Nb, Mo, Ta, W; X — галагены, а таксама злучэнні з бензолам, напрыклад $(C_6H_6)_2Cr$.

Малекулы ўсіх гэтых злучэнняў пабудаваны па аднаму тыпу: дэлакалізаваная, кольцападобная π-арбіталь цыклічных малекул C_6H_6 ці іонаў C_5H_5 як быццам вянком накрывае *d*-арбіталі цэнтральнага атама або іона, утвараючы хімічную сувязь. Дзве такія цыклічныя малекулы, «надзетыя» з абодвух бакоў на металічны атам, утвараюць структуру, знешне падобную на бутэрброд (сандвіч). Адсюль і назва гэтых π-комплексных злучэнняў — *сандвічавыя.*

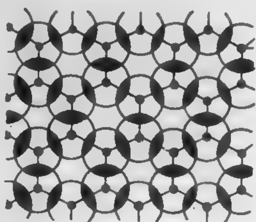
Злучэнні тыпу π-комплексаў могуць таксама ўтварацца пры ўдзеле араматычных малекул, што не маюць цыклічнай будовы. Так, малекула бутадыену $H_2C=CH-$ $-CH=CH_2$ утварае ўстойлівае злучэнне з малекулай карбанілу жалеза (рыс. 21.5.1).

Злучэнні тыпу π-комплексаў, як правіла, утвараюць

малекулярную крышталічную рашотку, плавяцца і выпараюцца пры нізкіх тэмпературах. Напрыклад, ферацэн плавіцца пры 173 °С, лёгка сублімуецца пры 100 °С, пры награванні вышэй 470 °С раскладаецца з утварэннем металічнага жалеза (іон жалеза ў ферацэне звычайнымі метадамі хімічнага аналізу не выяўляецца). Гэты шлях раскладання тыповы для большасці π-комплексаў.



Рыс. 21.5.1. Схема малекулы π-комплексу $Fe(C_4H_6)(CO)_3$.



Рыс. 21.5.2. Структура плоскай сеткі крышталя графіту.

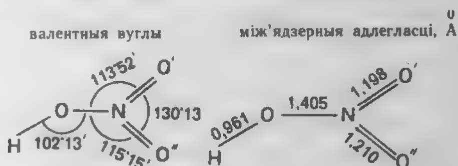
З'ява дэлакалізацыі *p*-арбіталей у хімічных злучэннях прадстаўлена дастаткова шырока і паказана не толькі ў асобных шмататамных малекулах. Характэрны эфект спалучэння *p*-арбіталей і звязаная з гэтым дэлакалізацыя электронаў маюць месца ў графіце. Крышталь графіту пабудаваны з атамаў вугляроду, якія ўтвараюць сукупнасць плоскіх сетак (рыс. 21.5.2). Кожны атам вугляроду ў такой сетцы звязаны з трыма другімі вугляроднымі атамамі sp^2-гібрыднымі сувязямі. Чацвёрты ж электрон кожнага атама вугляроду ўтварае *p*-арбіталь, перпендыкулярную да плоскасці рысунка (акружнасці на рысунку — праекцыі гэтых *p*-арбіталей). У выніку ўсе sp^2-гібрыдныя сувязі ў кожнай структурнай ячэйцы графіту ўмацаваны за кошт дадатковых π-сувязей (на рысунку вобласці перакрывання *p*-арбіталей). Гэта, з аднаго боку, прыводзіць да ўмацавання і ўкарачэння сувязі (у дыяменце між'ядзерная адлегласць роўная 0,154 нм, у графіце, у плоскасці сеткі,— 0,142 нм), а з другога — да паяўлення эфекту дэлакалізацыі *p*-электронаў, што з'яўляецца адказнай за электронную праводнасць графіту. Адлегласць паміж такімі сеткамі вялікая — 0,335 нм, што вызначае «лускаватую» структуру графіту і лёгкасць расшчаплення яго крышталёў па плоскасцях спайнасці на найтанчэйшыя пласцінкі. Энергія разрыву сувязей графіту паміж атамамі вугляроду ў плоскасці кожнай сеткі складае 715 кДж, а

паміж сеткамі — усяго 17 кДж. Спалучэнне *p*-арбіталей прыводзіць да ўтварэння эфекту дэлакалізацыі электронаў. У выніку такой дэлакалізацыі (г. зн. роўнаразмеркавання) электронаў у малекуле губляе сэнс чаргаванне адзінарных і двайных сувязей, якія становяцца роўнанапружанымі ва ўсіх частках і таму больш трывалымі.

21.6. БУДОВА МАЛЕКУЛЫ АЗОТНАЙ КІСЛАТЫ І ЯЕ ІОНАЎ У ВОДНЫМ РАСТВОРЫ

На прыкладзе будовы малекулы азотнай кіслаты і яе іонаў у водным растворы разгледзім, як змяняецца будова складаных малекул у залежнасці ад агрэгатнага стану — газападобнага, крышталічнага або ў водным растворы.

Будова палярнай газападобнай малекулы HNO_3 добра вывучана, яе геаметрычныя параметры паказаны на схеме

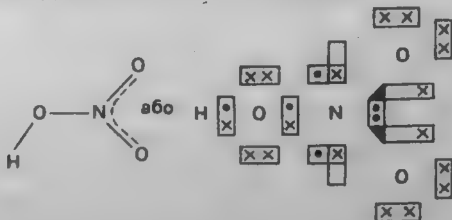


Гэтыя адлегласці і вуглы раўнаважныя, але ў выніку валентных лінейных і дэфармацыйных вуглавых хістанняў (тэмпературных) у кожны момант часу форма прыведзенай малекулы змяняецца.

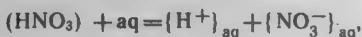
Са схемы відаць, што фрагмент NO_3 малекулы HNO_3 плоскі (сума вуглоў роўная 360°), але ўсе тры вуглы $O—N{=}O'$, $O—N—O''$ і $O'{=}N{=}O''$ розныя.

Між'ядзерныя адлегласці таксама ўсе розныя (1,405, 1,198 і 1,210 Å), г. зн. малекула мала сіметрычная, хоць аддалена напамінае роўнастаронні трохвугольнік з атамам азоту ў цэнтры.

Размеркаванне электронаў па сувязях можна адлюстраваць схемай дэлакалізацыі электроннай пары.

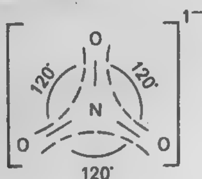


Пры ўзаемадзеянні з вадой за кошт энергіі гідратацыі малекулы HNO_3 цалкам электралітычна дысацыіруюць:



$$(HNO_3) + aq = \{H^+\}_{aq} + \{NO_3^-\}_{aq},$$

і калі канцэнтрацыя малая (разбаўлены раствор), то нітрат-іон NO_3^- у сіметрычным полі гідратуючых малекул вады прымае строга сіметрычную форму, г. зн. з поўнай sp^2-гібрыдызацыяй арбіталей:



Гранічна высокая сіметрыя, энергія гідратацыі і адзін дадатковы электрон стабілізуюць іон. У выніку гэтага акісляльныя ўласцівасці NO_3^- зніжаюцца да мінімуму, і ўстойлівасць узрастае.

Яшчэ ў большай ступені стабілізуецца іон NO_3^- у крышталічнай рашотцы нітратаў шчолачных металаў.

Атамы шчолачных металаў дзякуючы малой велічыні энергіі іанізацыі (напрыклад, I_1^+ атама калію роўны 4,19 эВ) у злучэнні KNO_3 утвараюць іонную крышталічную рашотку, у якой у адных вузлах размяшчаюцца іоны K^+, а ў іншых — NO_3^-. Гэта размяшчэнне строга сіметрычнае, так што кожны іон сіметрычна абкружаны іонамі K^+. Апошнія і ствараюць раўнамернае (сферычнае) поле, у выніку чаго іон NO_3^-, як і ў разбаўленым растворы, прымае форму плоскага роўнастаронняга трохвугольніка з атамам азоту ў цэнтры (sp^2-гібрыдызацыя). Стабілізацыі садзейнічае таксама дадатковы электрон (ушчыльняецца электроннае воблака ў прамежках N — O), які перадаецца іону NO_3^- атамамі шчолачнага металу.

Варта адзначыць, што прыведзены прыклад характарызуе агульную ўласцівасць: «чыстыя» кіслоты ва ўсіх выпадках стабілізуюцца пры растварэнні і будуць больш стабільнымі ў форме солі (асабліва гэта праяўляецца ў шчолачных элементаў).

Прыкладамі могуць служыць вугальная кіслата і яе солі, серная кіслата і яе солі, а таксама гідраксіды амонію і солі амонію.

Увесь разгледжаны вышэй матэрыял па тэорыі хімічных працэсаў і тэорыі будовы з'яўляецца базай для аналізу ўяўленняў аб *валентнасці* атамаў у хімічных злучэннях. У натуральна-філасофскім сэнсе *валентнасць* служыць, як вядома, *колькаснай мерай здольнасці атамаў да ўтварэння хімічнай сувязі*. Гэта фундаментальнае, але не адназначнае паняцце прайшло доўгі шлях эвалюцыі, папаўняючыся розным зместам па меры назапашання фактычнага матэрыялу. І кожны раз, калі эксперыментатары адкрывалі новы клас злучэнняў з нязвычнымі структурамі і ўласцівасцямі, паняцце валентнасці істотна змянялася і дапаўнялася. Таму, каб адказаць на пастаўленае пытанне, неабходна нагадаць гісторыю.

Першы этап развіцця ўяўленняў аб валентнасці звычайна называюць *фармальным*. На пачатку XIX ст. Дальтон сфармуляваў *закон кратных адносін*, які пазней быў распаўсюджаны таксама на асобныя атамы і малекулы. Менавіта здольнасць атамаў звязваць ці замяшчаць пэўны лік іншых часціц у злучэннях і атрымала назву валентнасці, якую вымяралі цэлымі лікамі. Пры гэтым першапачаткова ў якасці стандарта (шкалы валентнасцей) быў выбраны вадарод з валентнасцю, роўнай адзінцы, а пазней — кісларод з валентнасцю, роўнай двум.

У другой палове XIX ст. быў сфармуляваны прынцып чатырохвалентнасці вугляроду, які стаў фундаментам арганічнай хіміі. У такім выглядзе паняцце валентнасці ўвайшло ў тэорыю будовы А. М. Бутлерава (1861), згодна з якой кожную хімічную сувязь лічылі накіраванай і строга лакалізаванай паміж двума атамамі. Пры гэтым малекулы паказвалі ў выглядзе структурных формул, у якіх штрых атаясамліваў адзінку валентнасці. Перыядычны закон Д. І. Мендзялеева расшырыў паняцце валентнасці, звязаўшы яго са становішчам элементаў у групах. Аднак з нараджэннем хіміі комплексных злучэнняў уяўленні аб строга акрэсленай валентнасці атамаў аказаліся недастатковымі.

Пачатак XX ст. азнаменаваўся вялікімі поспехамі атамнай і малекулярнай фізікі. Гэты перыяд характарызуецца пераходам ад фармальных уяўленняў аб валентнасці да электроннай тэорыі Льюіса і Коселя (1916—1917), згодна з якой кожнаму валентнаму штрыху ў структурнай формуле адпавядае сувязевая электронная пара, і паняцце валентнасці было атаясамлена з лікам няспараных электронаў знешняй абалонкі атамаў. Гэта тэорыя тлумачыла насычаемасць кавалентных хімічных сувязей і ненасычаемасць іонных, а таксама прывяла да разумення залежнасці валентнасці не толькі ад прыроды атама, але і ад яго акружэння. Аднак і электронная тэорыя аказалася недастаткова строгай, паколькі яна не магла растлумачыць валентнасць без дадатковых даных аб геаметрычнай структуры злучэнняў.

Выйсце са створанага тупіка было знойдзена са з'яўленнем *квантава-механічнай мадэлі валентнасці* (1927), калі В. Гейтлер і Ф. Лондан упершыню апісалі будову малекулы вадароду з пазіцый квантавай механікі. Галоўным вывадам з вынікаў гэтага прыблізнага разліку з'явілася ўпэўненасць у тым, што хімічная сувязь можа быць вызначана на аснове законаў квантавай механікі. Далейшае развіццё гэтых ідэй і распаўсюджанне іх на шмататамныя малекулы прывяло да стварэння *тэорыі валентных*, ці *лакалізаваных*, сувязей. Згодна з гэтай тэорыяй, *усе сувязі ў малекуле незалежныя адна ад другой і строга лакалізаваныя ў міжатамных прамежках. Кожная такая сувязь утворана двума электронамі з антыпаралельнымі спінамі, а валентнасць атамаў вызначаецца не толькі лікам няспараных электронаў, але і станам іх на атамных арбіталях.*

Тэорыя валентных сувязей адыграла вялікую ролю ў развіцці ўяўленняў аб хімічнай сувязі, аднак ёй не хапіла ўнутранай узгодненасці,

яе матэматычны апарат аказаўся надта груваcткім і не дазволіў правесці разлікі дастаткова складаных малекул. Акрамя таго, сталі вядомы злучэнні, будова якіх прынцыпова не адпавядае тэорыі валентных сувязей. Напрыклад, у малекуле дыбарану B_2H_6 лік міжатамных прамежкаў B — H (8) большы за лік электронных пар (6); у цыклапентадыеніле жалеза $Fe(C_5H_5)_2$ атам жалеза звязаны з 10 атамамі вугляроду, хаця ў іх і няма 10 электронных пар, неабходных для ўтварэння такіх сувязей. Таксама з пункту гледжання метаду лакалізаваных пар не маглі быць апісаны злучэнні, што ўтрымліваюць *сувязі метал — метал (класцеры тыпу Re_3Cl_9)*, злучэнні *нульвалентных металаў* (карбанілы тыпу $Cr(CO)_6$) і г. д.

У пошуку тлумачэння такіх фактаў была распрацавана *тэорыя малекулярных арбіталей (МА)*, згодна з якой любая малекула характарызуецца наборам МА, дэлакалізаваных паміж парамі атамаў, якія ахопліваюць усю малекулу ўвогуле. Паколькі ў рамках гэтай тэорыі адпадае неабходнасць адпаведнасці ліку электронных пар ліку міжатамных прамежкаў, з яе дапамогай стала магчымым растлумачыць і колькасна апісаць будову любых, самых незвычайных малекул.

Развіццё метаду МА і выкарыстанне яго ў тэорыі будовы прывяло да істотнага зруху ва ўяўленнях аб валентнасці, якая страціла прадметную дакладнасць і самастойнасць. У выніку гэтага існуе некалькі паняццяў валентнасці, якія адрозніваюцца паміж сабой: мера рэакцыйнай здольнасці свабодных атамаў, структурная характарыстыка атамаў у злучэнні, індывідуальная адзінка роднасці звязанага атама.

Эвалюцыя ўяўленняў аб валентнасці яшчэ не скончана. Цяжка прадказаць, які будзе далейшы шлях развіцця гэтага важнага, але складанага прыродазнаўча-філасофскага паняцця.

Глава 22. КОМПЛЕКСНЫЯ ЗЛУЧЭННІ І КААРДЫНАЦЫЙНЫ ТЫП ХІМІЧНАЙ СУВЯЗІ

Донарна-акцэптарны механізм узаемадзеяння. Комплексныя злучэнні ў растворах электралітаў. Каардынацыйны тып хімічнай сувязі. Тэорыя крышталічнага поля. Уплыў прыроды лігандаў на расшчапленне энергетычных узроўняў d-арбіталей цэнтральнага атама-комплексаўтваральніка.

22.1. ДОНАРНА-АКЦЭПТАРНЫ МЕХАНІЗМ УЗАЕМАДЗЕЯННЯ

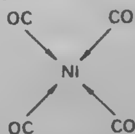
Бінарныя злучэнні тыпу H_2O, NH_3, SO_3, $SiCl_4$ і г. д. называюць *злучэннямі першага парадку*. Больш складаныя рэчывы, атрыманыя пры ўзаемадзеянні злучэнняў першага парадку, але не шляхам простага замяшчэння ў іх адных кампанентаў на другія, называюць *злучэннямі вышэйшага парадку*. Да злучэнняў вышэйшага парадку належаць гідраксіды, солі, аміякаты і крышталегідраты солей, прадукты далучэння арганічных малекул да неарганічных, двайныя солі.

Злучэнні вышэйшага парадку называюць *комплексны-*

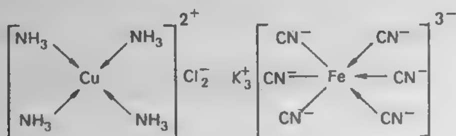
мі. Яны маюць у сваім саставе ўстойлівыя комплексныя групы, якія не ўкладваюцца ў рамкі фармальнай валентнасці (*комплексны катыён* $[Cu(H_2O)_4]^{2+}$ і *комплексны аніён* $[Al(OH)_6]^{3-}$). Комплексныя групы маюць спецыфічныя хімічныя ўласцівасці і ў многіх хімічных рэакцыях пераходзяць з аднаго злучэння ў другое, не змяняючыся.

Насупраць, групоўка (іон) SO_4^{2-}, хаця па форме і падобна на комплексную групу, адрозніваецца ад апошняй тым, што структуру яе можна вызначыць з уяўленняў аб фармальных ступенях акіслення састаўляючых яе атамаў (фармальнай валентнасці). Гэта групоўка названа *радыкалам*. Прыкладамі іншых радыкалаў могуць служыць PO_4^{3-} і NO_3^-. Як правіла, радыкалы ў выглядзе іонаў у крышталях і расплавах або ў выглядзе гідратаваных іонаў у водных і няводных растворах маюць вялікую ўстойлівасць. Напрыклад, працэсы ўтварэння з простых рэчываў іонаў $\{SO_4^{2-}\}_{aq}$ і $\{NO_3^-\}_{aq}$ характарызуюцца вялікімі экзатэрмічнымі эфектамі: —907,6 і —206,6 кДж адпаведна. Структура такіх іонаў у разбаўленых растворах прасторава сіметрычная. Так, іоны SO_4^{2-} і MnO_4^- уяўляюць сабой тэтраэдры, у цэнтрах якіх знаходзяцца атамы серы і марганцу, а ў вяршынях — атамы кіслароду; іоны NO_3^- уяўляюць сабой плоскі роўнастаронні трохвугольнік, у цэнтры якога знаходзіцца атам азоту, а ў вяршынях — атамы кіслароду; іон NO_2^- мае вугалковую форму.

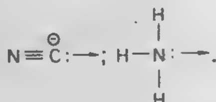
Комплексныя злучэнні ўтвараюцца *донарна-акцэптарным спосабам* за кошт далучэння комплексаўтваральнікам пэўнага ліку іншых іонаў, малекул ці радыкалаў, якія называюць *лігандамі*. Найбольш распаўсюджанымі лічацца наступныя ліганды: аніёны — Cl^-, CN^-, SO_4^{2-}, OH^-, O^{2-}, NH_2^-, NH^{2-}, SCN^-; нейтральныя — H_2O, NH_3, CO, NO. Атамамі-комплексаўтваральнікамі могуць быць нейтральныя і зараджаныя часціцы. Нейтральнымі комплексаўтваральнікамі служаць атамы многіх элементаў пабочных падгруп V, VI, VII, VIII груп перыядычнай сістэмы. Так пабудаваны, напрыклад, малекулы карбанілаў металаў $Cr(CO)_6$, $Mn_2(CO)_{10}$, $Fe_3(CO)_{12}$, $Ni(CO)_4$. У гэтых злучэннях нейтральныя атамы металаў звязаны з атамамі вугляроду карбанільных груп CO за кошт непадзеленай пары электронаў атамаў вугляроду і вакантных арбіталей нікелю, утвараючы структуру тыпу



Прыкладамі злучэнняў з зараджанымі атамамі-комплексаўтваральнікамі могуць служыць $[Cu(NH_3)_4]Cl_2$, $K_3[Fe(CN)_6]$, будова якіх графічна паказана наступным чынам (стрэлка — валентная пара электронаў, што ўзнікла донарна-акцэптарным шляхам):



Тут у якасці лігандаў выкарыстоўваюцца нейтральная малекула NH_3 і іон CN^-, якія ўваходзяць у каардынацыйную сферу комплексаўтваральнікаў за кошт свабодных электронных пар атамаў азоту і вугляроду:



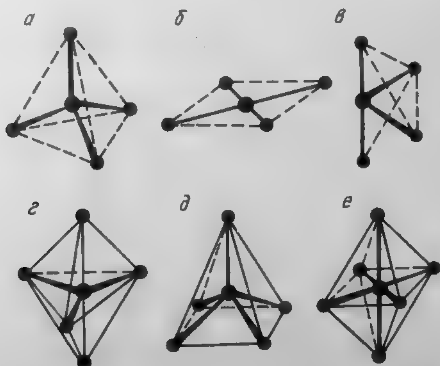
Такім чынам, утварэнне комплексаў са злучэнняў першага парадку не звязана з узнікненнем новых электронных пар.

Розныя віды комплексных злучэнняў атрымалі спецыфічныя назвы. Так, прадукты, што ўтрымліваюць у складзе комплексных іонаў малекулы вады, называюцца *крышталегідратамі* або *аквакомплексамі* $[CuSO_4 \cdot 5H_2O]$; прадукты далучэння аміяку — *аміякатамі* $[CuSO_4(NH_3)_4 \times H_2O]$; прадукты ўзаемадзеяння дзвюх солей, якія ў вадзе дысацыіруюць на простыя іоны,— *двайнымі солямі* (напрыклад, карналіт $KMgCl_3 \cdot 6H_2O$); рэчывы, якія пры ўзаемадзеянні з вадой дысацыіруюць і пры гэтым у якасці аднаго прадукту ўтвараюць комплексныя іоны, а ў якасці другога прадукту — іоны вадароду, гідраксід-іоны ці іоны металу, атрымалі назву *ацыдакомплексных злучэнняў* (напрыклад, HBF_4 у водным растворы распадаецца на іоны H^+ і BF_4^-).

Лік, што паказвае, колькі лігандаў можа каардынаваць каля сябе дадзены цэнтральны атам або комплексаўтваральнік, называецца *каардынацыйным лікам* (КЛ). Найвялікшы лік лігандаў, здольных далучацца да цэнтральнага атама, акрэслівае максімальны каардынацыйны лік. Злучэнні, у якіх выкарыстаны максімальны каардынацыйны лік, называюць *каардынацыйна-насычанымі*. Так,

$CaCl_2$ з аміякам утвараюць чатыры комплексныя злучэнні, з якіх $CaCl_2 \cdot NH_3$ утрымлівае іон $Ca(NH_3)^{2+}$; $CaCl_2 \times \times 2NH_3$ — лінейны іон $Ca(NH_3)_2^{2+}$; $Ca(NH_3)_4^{2+}$ — юн, у якім малекулы NH_3 размяшчаюцца ў вяршынях тэтраэдра, а Ca^{2+} — у цэнтры; $CaCl_2 \cdot 8NH_3$ — іон, у якім малекулы NH_3 размяшчаюцца ў вяршынях куба, а Ca^{2+} — у цэнтры. З прыведзенага прыкладу відаць, што адзін і той жа ж комплексаўтваральнік можа ўтвараць некалькі каардынацыйных злучэнняў. Пры гэтым каардынацыйна-насычаным з'яўляецца толькі актааміякат хларыду кальцыю.

Комплексныя злучэнні, цэнтральны атам якіх мае КЛ = 2, сустракаюцца даволі рэдка; гэтыя комплексы часцей маюць лінейную структуру, КЛ = 3 можна назіраць толькі ў лёгкіх элементаў. КЛ = 4 адпавядаюць тры канфігурацыі: тэтраэдрычная, плоскаквадратная і седлападобная (рыс. 22.1.1, *а, б, в*). З іх найбольш распаўсюджана тэтраэдрычная; плоскаквадратная і седлападобная сустракаюцца радзей, іх можна назіраць у злучэннях элементаў VIII групы, а таксама ў медзі і золата. Прасторавымі фігурамі пры КЛ = 5 могуць быць трыганальная біпіраміда і плоскаквадратная піраміда (рыс. 22.1.1, *г, д*). Комплексныя злучэнні, цэнтральны атам якіх мае КЛ = 6, шматлікія, прасторавая канфігурацыя размяшчэння лігандаў у іх адпавядае фігуры актаэдра (рыс. 22.1.1, *е*); прыкладамі могуць служыць Na_2SiF_6, K_2PtCl_6,



Рыс. 22.1.1. Найбольш характэрныя формы каардынацыі лігандаў каля атама (іона)-комплексаўтваральніка:

а — тэтраэдрычная (sp^3-гібрыдызацыя); *б* — плоскаквадратная (sd^3-гібрыдызацыя); *в* — седлападобная (гіперсувязь — 1); *г* — трыганальна-біпірамідальная (sp^2+sp-гібрыдызацыя); *д* — тэтраганальна-пірамідальная; *е* — актаэдрычная (d^2sp^3-гібрыдызацыя).

$[Pt(NH_3)_4Cl_2]Cl_2$. КЛ > 6 характэрны для элементаў V, VI і VII перыядаў (пераходных, лантаноідаў, актыноідаў), г. зн. элементаў з вялікімі памерамі іонаў і складаным профілем электронных абалонак. У якасці такіх прыкладаў могуць быць іоны UF_7^{3-}, TaF_8^{3-}, $Mo(CN)_8^{4-}$ і інш.

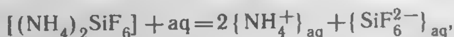
22.2. КОМПЛЕКСНЫЯ ЗЛУЧЭННІ Ў РАСТВОРЫ ЭЛЕКТРАЛІТАЎ; ІЗАМЕРЫЯ

Комплексныя злучэнні падзяляюць на *электраліты* і *неэлектраліты*. Электраліты пры растварэнні ў вадзе (або іншым растваральніку) узаемадзейнічаюць з ёй і дысацыіруюць на іоны. Неэлектраліты электралітычнай дысацыяцыі не падвяргаюцца.

Комплексныя злучэнні — электраліты па спецыфіцы дысацыяцыі дзеляцца на кіслоты, асновы і солі. Напрыклад, растварэнне ў вадзе крышталічнага комплекснага гідрату $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ апісваюць схемай

$$[H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O] + aq = 2\{H^+\}_{aq} + \{PtCl_6^{2-}\}_{aq} + 6\{H_2O\}.$$

Рэакцыя ідзе з утварэннем іонаў вадароду, значыць, раствор гэтага гідрату ўяўляе сабой комплексную кіслату. Растварэнне ў вадзе крышталічнага $(NH_4)_2SiF_6$ апісваюць схемай


$$[(NH_4)_2SiF_6] + aq = 2\{NH_4^+\}_{aq} + \{SiF_6^{2-}\}_{aq},$$

згодна з якой $(NH_4)_2SiF_6$ — комплексная соль. Комплекснае злучэнне $Ag(NH_3)_2OH$ узаемадзейнічае з вадой па схеме

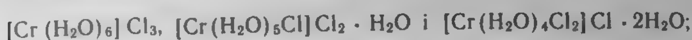
$$[Ag(NH_3)_2OH] + aq = \{Ag(NH_3)_2^+\}_{aq} + \{OH^-\}_{aq},$$

г. зн. раствор мае лішак гідраксід-іонаў і набывае асноўныя ўласцівасці, такім чынам, $Ag(NH_3)_2OH$ — аснова.

Паколькі комплексныя злучэнні, як правіла, складаныя па саставу і структуры, важнай і распаўсюджанай уласцівасцю іх становіцца *ізамерыя*, г. зн. *існаванне злучэнняў з аднолькавым хімічным саставам, але з рознай будовай і ўласцівасцямі*. Вядомы два асноўныя тыпы ізамерыі: *структурная* і *прасторавая*.

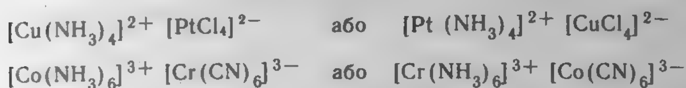
Для структурнай ізамерыі характэрна адрозненне размяшчэння атамаў або іх груповак у комплексным злучэнні. Сярод комплексных злучэнняў адзначаюць два варыянты структурнай ізамерыі: а) *іонную ізамерыю* з розным раз-

мяшчэннем іонаў паміж часткамі комплекснага злучэння (напрыклад, злучэнне саставу $CrCl_3 \cdot 6H_2O$ існуе ў розных структурных кампазіцыях:



$[Cr(H_2O)_6]Cl_3$, $[Cr(H_2O)_5Cl]Cl_2 \cdot H_2O$ і $[Cr(H_2O)_4Cl_2]Cl \cdot 2H_2O$;

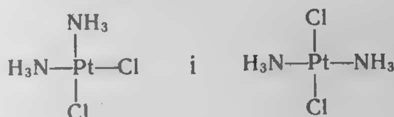
б) *каардынацыйную ізамерыю* з розным размяшчэннем лігандаў паміж комплексаўтваральнікамі, напрыклад:



$[Cu(NH_3)_4]^{2+}[PtCl_4]^{2-}$ або $[Pt(NH_3)_4]^{2+}[CuCl_4]^{2-}$

$[Co(NH_3)_6]^{3+}[Cr(CN)_6]^{3-}$ або $[Cr(NH_3)_6]^{3+}[Co(CN)_6]^{3-}$

Для прасторавай ізамерыі характэрна рознае чаргаванне атамаў або атамных груп у прасторавай мадэлі злучэння пры аднолькавай геаметрычнай структуры, што можа быць праілюстравана комплексным злучэннем $Pt(NH_3)_2Cl_2$, якое ўтварае дзве розныя плоскія ізамерныя формы:



Адзін з варыянтаў прасторавай ізамерыі — *люстраная ізамерыя*, у гэтым выпадку ізамеры суадносяцца паміж сабой, як прадмет са сваім люстраным відарысам.

Вучэнне аб каардынацыйных і комплексных злучэннях узнікла ў канцы XIX ст. У 1893 г. *А. Вернер сфармуляваў асноўны пастулат каардынацыйнай тэорыі*: «Нават тады, калі, згодна з вучэннем аб валентнасці, звязуючая здольнасць пэўных атамаў ужо вычарпана, атамы гэтыя ўсё ж валодаюць яшчэ здольнасцю ўдзельнічаць у далейшай пабудове комплексных малекул з утварэннем зусім пэўных атамных спалучэнняў. Прычына гэтай здольнасці атамаў да далейшага далучэння заключаецца ў тым, што ў іх, акрамя галоўных валентных сіл, маюцца яшчэ сілы — сілы пабочнай валентнасці».

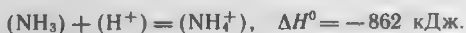
Некаторую акрэсленасць ва ўяўленні аб прыродзе галоўных і пабочных валентных сіл унесла *тэорыя электронных пар Льюіса*, якая якасна растлумачыла ўтварэнне комплексных злучэнняў з нейтральнымі малекуламі (аміяк, вада).

Тэорыя, што тлумачыць утварэнне *комплексных злучэнняў з пазіцый электрастатычнага ўзаемадзеяння іонаў, была распрацавана Коселем* (1916—1922). Згодна з мадэллю, што ляжыць у аснове гэтай тэорыі, іоны лігандаў і комплексаўтваральніка ўяўляюць сабой абсалютна цвёрдыя сферы з зарадам у цэнтры. Пры выкарыстанні гэтых уяўленняў, а таксама закону Кулона можна разлічыць энергію сувязі ў любым комплексным іоне. Аднак іонная мадэль якасна правільна апісвае будову комплексных злучэнняў, але не дае колькаснага супадзення эксперы-

ментальных і тэарэтычных разлікаў значэнняў энергіі сувязі. Найбольшае разыходжанне мае месца ў тых выпадках, калі ліганды з'яўляюцца не іонамі, а нейтральнымі малекуламі. Разлікі Коселя паказалі таксама, што пры павелічэнні ліку лігандаў сілы ўзаемнага расштурхвання іх узрастаюць, у сувязі з чым змяншаецца трываласць сувязей паміж лігандамі і цэнтральным атамам.

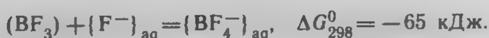
Далейшую распрацоўку тэорыі каардынацыйнай сувязі ажыццявіў *Н. Сіджвік* (1927), які *развіў уяўленні аб донарна-акцэптарным узаемадзеянні цэнтральнага атама з лігандамі ў комплексных злучэннях.* Квантава-механічная трактоўка хімічнай сувязі ў комплексных злучэннях у сваёй аснове таксама ўтрымлівае донарна-акцэптарны механізм утварэння комплексаў і метад валентных сувязей для апісання іх структур і ўласцівасцей. Метад валентных сувязей аказаўся вельмі плённым для якаснага апісання ўласцівасцей многіх комплексных злучэнняў, але не дазволіў правесці колькасных разлікаў.

Разгледзім прымяненне метаду ВС для апісання структуры і некаторых уласцівасцей каардынацыйных (комплексных) злучэнняў. Найпрасцейшым прыкладам з'яўляецца іон амонію NH_4^+, які ўтвараецца, калі да малекулы NH_3 экзатэрмічна далучаецца катыён вадароду H^+:



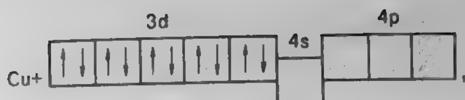
$$(NH_3) + (H^+) = (NH_4^+), \quad \Delta H^0 = -862 \text{ кДж.}$$

Катыён вадароду не мае электронаў, у працэсе далучэння ён выкарыстоўвае гібрыдную парнаэлектронную арбіталь NH_3. Выйгрыш энергіі пры ўтварэнні NH_4^+ дасягаецца за кошт таго, што ў малекуле NH_3 маецца некаторы лішак электронаў (у сувязях з трыма атамамі вадароду выкарыстоўваюцца восем электронаў) і гэта разумацоўвае малекулу. Насупраць, у іоне амонію NH_4^+ тыя ж восем электронаў прыходзяцца на чатыры атамы вадароду, што больш адпавядае ўмове аптымальнай шчыльнасці сувязевага электроннага воблака для элементаў II перыяду. Структура іона амонію NH_4^+ строга тэтраэдрычная. Гэтак жа пры ўзаемадзеянні малекулы BF_3 (атам бору — акцэптар) з іонам F^- (донар электроннай пары) энергетычна выгадна ўтвараецца каардынацыйны іон BF_4^-:

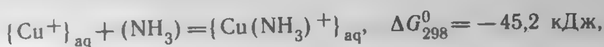


$$(BF_3) + \{F^-\}_{aq} = \{BF_4^-\}_{aq}, \quad \Delta G^0_{298} = -65 \text{ кДж.}$$

Пяройдзем да комплексных злучэнняў *d*-элементаў. Сярод іх актыўным комплексаўтваральнікам можна назваць адназарадны іон медзі



які мае свабодныя арбіталі для донарна-акцэптарнага ўзаемадзеяння з непадзеленымі электроннымі парамі малекул-донараў, напрыклад малекул аміяку. Далучэнне першай малекулы адбываецца параўнальна з невялікім энергетычным эфектам:



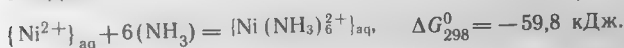
$$\{Cu^+\}_{aq} + (NH_3) = \{Cu(NH_3)^+\}_{aq}, \quad \Delta G^0_{298} = -45{,}2 \text{ кДж},$$

паколькі пры адным лігандзе ў цэнтральнага іона няма гібрыдызацыі арбіталей і сіметрыя іона нізкая. Аднак далучэнне двух лігандаў

$$\{Cu^+\}_{aq} + 2(NH_3) = \{Cu(NH_3)_2^+\}_{aq}, \quad \Delta G^0_{298} = -72 \text{ кДж}$$

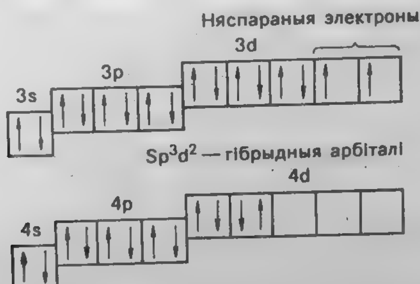
робіць працэс больш выгадным, бо ў гэтым выпадку ўтвараюцца *sp*-гібрыдныя арбіталі і іон $Cu(NH_3)_2^+$ набывае высокую сіметрыю.

Яшчэ больш істотна эфект комплексаўтварэння праяўляецца ў выпадку, калі пры ўтварэнні сувязей выкарыстоўваецца вялікі лік *d*-арбіталей. У якасці прыкладу разгледзім працэс утварэння комплекснага іона з шасцю лігандамі:



$$\{Ni^{2+}\}_{aq} + 6(NH_3) = \{Ni(NH_3)_6^{2+}\}_{aq}, \quad \Delta G^0_{298} = -59{,}8 \text{ кДж}.$$

Электронная абалонка нікелю ў комплексным іоне $Ni(NH_3)_6^{2+}$ мае будову



Згодна з тэорыяй ВС, тут мае месца sp^3d^2-гібрыдызацыя за кошт арбіталей чацвёртага электроннага слоя. У выніку

ўтвараецца іон з актаэдрычным размяшчэннем лігандаў, прычым на $3d$-падузроўні застаюцца два няспараныя электроны, што надае гэтаму валентна-не насычанаму злучэнню высокую хімічную актыўнасць.

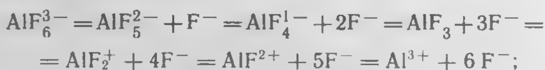
Разгледзім пытанне аб солепадобных комплексных злучэннях у водных растворах на прыкладзе фторалюмінату натрыю. Першая ступень растварэння мае характар звычайнай электралітычнай дысацыяцыі моцнага электраліту:

$$[Na_3AlF_6] + aq = 3\{Na^+\}_{aq} + \{AlF_6^{3-}\}_{aq}, \quad \Delta G^0_{298} = -27{,}6 \text{ кДж}.$$

Выкарыстаўшы лікавае значэнне ΔG^0_{298} працэсу, вылічым у першым прыбліжэнні растваральнасць солі (канцэнтрацыю іонаў AlF_6^{3-}):

$$C_{AlF_6^{3-}} = \sqrt[4]{\frac{1}{27} 10^{\frac{27\,600}{19{,}14 \cdot 298}}} = 7 \text{ кмоль/м}^3.$$

Далейшы працэс дысацыяцыі комплекснага аніёна ажыццяўляецца ступеньчата:

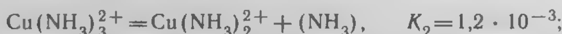


$$AlF_6^{3-} = AlF_5^{2-} + F^- = AlF_4^{1-} + 2F^- = AlF_3 + 3F^- =$$
$$= AlF_2^+ + 4F^- = AlF^{2+} + 5F^- = Al^{3+} + 6F^-;$$

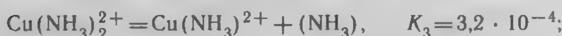
$$K_{няст} = \Pi K_i = \frac{C_{Al^{3+}} C^6_{F^-}}{C_{AlF_6^{3-}}} \quad (i = 1, 2, 3, 4, 5, 6). \qquad (22.1)$$

Сумарнаму працэсу адпавядае вялікі эндаэргічны эфект $\Delta G^0_{298} = 103{,}8$ кДж, што ўказвае на невялікую глыбіню дысацыяцыі. Канстанты раўнавагі кожнай са ступеней працэсу (22.1) атрымалі назву *канстант нястойкасці* $K_{няст}$. Значэнні канстант нястойкасці ступеньчатай дысацыяцыі комплекснага іона ў паслядоўнасці адрыву лігандаў, як правіла, манатонна змяншаюцца, напрыклад:

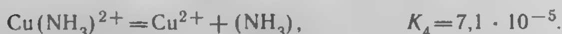
$$Cu(NH_3)_4^{2+} = Cu(NH_3)_3^{2+} + (NH_3), \quad K_1 = 0{,}7 \cdot 10^{-2};$$



$$Cu(NH_3)_3^{2+} = Cu(NH_3)_2^{2+} + (NH_3), \quad K_2 = 1{,}2 \cdot 10^{-3};$$



$$Cu(NH_3)_2^{2+} = Cu(NH_3)^{2+} + (NH_3), \quad K_3 = 3{,}2 \cdot 10^{-4};$$



$$Cu(NH_3)^{2+} = Cu^{2+} + (NH_3), \quad K_4 = 7{,}1 \cdot 10^{-5}.$$

22.3. ТЭОРЫЯ КРЫШТАЛІЧНАГА ПОЛЯ

Высокая сіметрыя комплексных злучэнняў, іх павышаная тэрмадынамічная ўстойлівасць і асаблівасці хімічных

паводзін запатрабавалі больш строгага тэарэтычнага тлумачэння. У выніку была распрацавана *тэорыя крышталічнага поля*, асноўныя палажэнні якой былі сфармуляваны Х. Бетэ (1929). Гэту тэорыю выкарыстоўваюць і ў наш час. У выпадку электрастатычнага ўзаемадзеяння цэнтральнага іона ці атама комплексу з лігандамі яна дазваляе дастаткова поўна ахарактарызаваць уласцівасці злучэнняў. Аднак, калі гэта ўзаемадзеянне носіць кавалентны характар, іонная мадэль злучэння становіцца недастатковай. Тады выкарыстоўваюць *тэорыю поля лігандаў*, якая з'яўляецца больш высокай ступенню развіцця тэорыі крышталічнага поля.

Тэорыя крышталічнага поля апісвае ўздзеянне лігандаў на d-арбіталі іона-комплексаўтваральніка. Асноўныя палажэнні гэтай тэорыі можна сфармуляваць наступным чынам.

1. Комплексныя злучэнні ўстойліва існуюць за кошт электрастатычнага ўзаемадзеяння цэнтральнага іона з лігандамі. (Гэта палажэнне перанесена з тэорыі Коселя і захавала сваю значнасць.)

2. Цэнтральны іон разглядаюць з улікам яго электроннай будовы і тых змен, якія ўносяць ліганды сваім электрастатычным уздзеяннем. Пры гэтым ліганды разглядаюцца толькі як носьбіты пэўнага зараду, іх уласную электронную структуру не ўлічваюць.

3. Узаемадзеянне паміж цэнтральным атамам і лігандамі колькасна апісваюць законамі і матэматычным апаратам квантавай механікі.

Такім чынам, *тэорыя крышталічнага поля разглядае комплекснае злучэнне ў якасці ўстойлівай сістэмы з электрастатычным сцяжэннем цэнтральным іонам сіметрычна размешчаных вакол яго лігандаў.* Гэтыя ліганды, як кропкавыя адмоўныя зарады, узаемадзейнічаюць з цэнтральным іонам, прыцягваюцца да яго ядра і адштурхваюцца ад яго электронных арбіталей. Такі эфект адштурхвання ўзбуджальна дзейнічае на арбіталі цэнтральнага іона, змяняючы іх энергію. У адпаведнасці з законам Кулона, бліжэйшыя да ліганда арбіталі будуць выпрабоўваць большае адштурхванне (што абумоўлівае найбольшае іх узбуджэнне), аддаленыя — меншае, чаму будзе адпавядаць меншае змяненне энергіі.

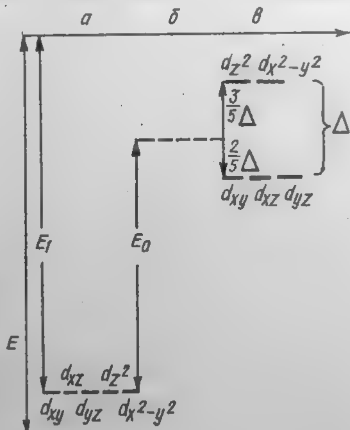
У нейтральным атаме любога элемента знешнія валентныя электроны адносяць, як правіла, да *s*- і *p*-падузроўняў. Калі ж гэтых валентных электронаў няма, г. зн. атам ператвораны ў іон, то знешнімі стануць больш глыбо-

кія арбіталі, даступныя для ўзаемадзеяння з лігандамі. Калі дадзены атам належыць да сямейства d-элементаў, то пры яго іанізацыі знешнімі будуць d-арбіталі. Менавіта гэтыя d-арбіталі і перакрываюцца з арбіталямі лігандаў пры ўтварэнні комплексных злучэнняў.

Форма d-арбіталей паказана на рыс. 17.5.3, прычым фрагменты *а, б, в, г, д* даюць уяўленне аб асобных d-арбіталях, а фрагмент *е* — аб сукупнасці іх у атаме. З тэорыі будовы вынікае, што ў няўзбуджаным атаме або іоне арбіталі кожнага падузроўню, у тым ліку і d-арбіталі, надзелены аднолькавымі энергіямі. У складанай сукупнасці d-арбіталей мае месца эфект іх спалучэння (арбіталі прасторава дэлакалізаваны). За кошт перакрывання d-арбіталей з арбіталямі лігандаў утвараецца комплексны іон. Пры гэтым, акрамя прыцяжэння лігандаў да ядра, паміж электронамі цэнтральнага іона і лігандаў павінна мець месца адштурхванне. Энергія гэтага адштурхвання будзе роўна E_0.

Калі б сумарны зарад лігандаў быў раўнамерна «размазаны» вакол цэнтральнага іона (сферычнае поле), то энергія кожнай d-арбіталі цэнтральнага іона ўзрасла б на велічыню E_0. Аднак ліганды займаюць строга акрэсленыя месцы ў прасторы вакол цэнтральнага іона, таму найбольш моцна павінны ўзбуджацца бліжэйшыя да іх d-арбіталі і слабей — аддаленыя.

Пад дзеяннем сілавога поля лігандаў раней адзіны, выраджаны, энергетычны ўзровень усіх пяці d-арбіталей цэнтральнага іона (яго называюць тэрм) расшчапляецца на два розныя ўзроўні энергіі (рыс. 22.3.1). Найбольш

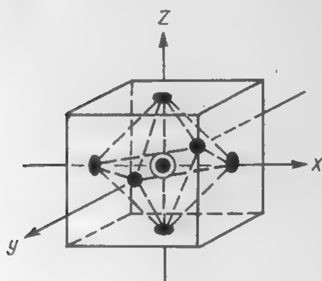


Рыс. 22.3.1. Схема расшчаплення ўзроўню энергіі d-арбіталей цэнтральнага атама пад дзеяннем электрастатычнага поля лігандаў (актаэдрычнага):

а — пры адсутнасці лігандаў; *б* — пры наяўнасці знешняга поля, якое раўнамерна размеркавана па сферы (сферычнае поле); *в* — у дыскрэтным актаэдрычным полі лігандаў.

моцнаму ўзбуджэнню павінны падвергнуцца арбіталі $d_{x^2-y^2}$ і d_{z^2}, найменшаму — d_{xy}, d_{xz} і d_{yz}.

Пры гэтым характар расшчаплення зыходных выраджаных тэрмаў акрэслены геаметрыяй размяшчэння лігандаў вакол цэнтральнага атама: *d*-арбіталі, што размяшчаюцца далёка ад лігандаў, мала змяняюць свой энергетычны ўзровень, а *d*-арбіталі, якія аказваюцца ў цесным кантакце з лігандамі,— істотна.



Рыс. 22.3.2. Схема актаэдрычнага размяшчэння лігандаў у каардынацыйным злучэнні з цэнтральным атамам (іонам).

У якасці прыкладу разгледзім расшчапленне ўзроўняў энергіі (тэрмаў) *d*-арбіталей пры актаэдрычным размяшчэнні лігандаў. Схема актаэдрычнага размяшчэння лігандаў вакол цэнтральнага іона прыведзена на рыс. 22.3.2.

Без эфекту расшчаплення Δ энергетычных узроўняў (тэрмаў) *d*-арбіталей энергія сувязі цэнтральнага іона з лігандамі вызначалася б выразам

$$E_{сф} = -E_1 + E_0,$$

дзе E_1 — патэнцыяльная энергія сцяжэння цэнтральнага атама і лігандаў; E_0 — энергія расштурхвання лігандаў у гіпатэтычным сферычным слоі; $E_{сф}$ — выніковая энергія ўзаемадзеяння цэнтральнага атама са сферычным полем лігандаў (гл. рыс. 22.3.1).

Пры наяўнасці эфекту расшчаплення, а таксама пры ўмове актаэдрычнага акружэння цэнтральнага іона лігандамі энергія сувязі

$$E^* = -E_{сф} - n\Delta,$$

дзе n — лікавы каэфіцыент, які характарызуе долю энергіі расшчаплення кожнай *d*-арбіталі. Велічыня E^* павінна ўключаць у сябе дадатковыя эфекты: экзатэрмічныя (у параўнанні з узроўнем сферычнага поля) — за кошт выка-

рыстання арбіталей d_{xy}, d_{xz} і d_{yz} і эндатэрмічныя — за кошт выкарыстання арбіталей d_{z^2} і $d_{x^2-y^2}$. Уклад кожнай з пяці d-арбіталей у эфект расшчаплення Δ знаходзяць з суадносін

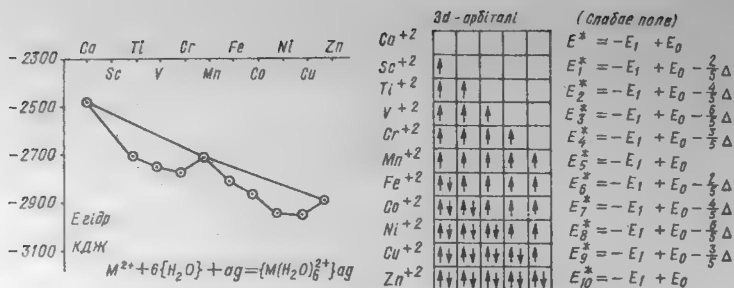
$$\frac{2\overline{x}}{5} - \frac{3\overline{y}}{5} = 0,$$

дзе $\overline{x}$ — складальная ўкладу арбіталей d_{z^2} і $d_{x^2-y^2}$ у эндатэрмічны эфект расшчаплення, $\overline{y}$ — арбіталей d_{xy}, d_{xz}, d_{yz} у экзатэрмічны эфект расшчаплення. Гэта абазначае, што ўклад d-арбіталей xy, xz, yz у велічыню Δ роўны $^2/_5\Delta$, а d-арбіталей z^2 і x^2-y^2 — $^3/_5\Delta$.

Энергію сувязі, ва ўтварэнні якой прымаюць удзел розныя d-арбіталі цэнтральнага іона пры актаэдрычным акружэнні, разлічваюць з суадносін:

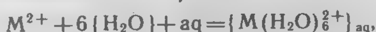
$$E^* = \begin{cases} d_{xy} & -E_{сф} - \frac{2}{5}\Delta \\ d_{xy} + d_{xz} & -E_{сф} - \frac{4}{5}\Delta \\ d_{xy} + d_{xz} + d_{yz} & -E_{сф} - \frac{6}{5}\Delta \\ d_{xy} + d_{xz} + d_{yz} + d_{z^2} & -E_{сф} - \frac{3}{5}\Delta \\ d_{xy} + d_{xz} + d_{yz} + d_{z^2} + d_{x^2-y^2} & -E_{сф} - 0 \end{cases}$$

Са схемы відаць, што па меры засялення электронамі d-арбіталей цэнтральнага іона энергія сувязі яго з лігандамі будзе спачатку ўзрастаць, а потым змяншацца. Як ужо адзначалася ў папярэдніх главах, кожная арбіталь можа засяляцца двума электронамі (з процілеглымі спінамі), і, згодна з правілам Хунда, засяленне ажыццяўляецца спачатку па аднаму электрону на кожную арбіталь. Такі характар засялення рэалізуецца або пры адсутнасці знешняга сілавога поля, або ў слабым полі, калі энергія міжэлектроннага адштурхвання большая за энергію расшчаплення Δ (*высокаспінавы* парадак запаўнення арбіталей). Пры гэтым у кожнай дэкадзе d-элементаў праходжанне праз мінімум энергіі сувязі E^* будзе паўтарацца двойчы — у першай пяцёрцы элементаў і ў другой. У якасці прыкладу разгледзім характар змянення энергіі сувязі двухвалентных іонаў d-элементаў першай дэкады з улікам актаэдрычнага акружэння іх лігандамі (рыс. 22.3.3).



Рыс. 22.3.3. Энергія гідратацыі двухвалентных іонаў $M(H_2O)_6^{+2}$ d-элементаў першай устаўной дэкады (высокаспінавае комплексаўтварэнне) у слабым полі лігандаў.

Пры сферычным размеркаванні зараду лігандаў вакол цэнтральнага іона $E_{сф}$ павінна манатонна, амаль лінейна, змяняцца ў гэтым радзе элементаў прапарцыянальна павелічэнню зараду ядзер атамаў. Адносна ўзроўню энергіі $E_1 + E_0$ комплексныя катыёны з КЛ $= 6$ будуць найменш трывалымі ў выпадках Ca^{2+}, Mn^{2+} і Zn^{2+}, для якіх $n\Delta = 0$. Найбольш трывалымі павінны быць комплексныя катыёны ў V^{2+}, якія маюць найбольшае абсалютнае значэнне $n\Delta$. Гэты вывад цалкам пацвярджае эксперымент. У якасці ілюстрацыі разгледзім характар іонаў $\{M(H_2O)_6^{2+}\}_{aq}$ тых самых элементаў першай дэкады перыядычнай сістэмы. З гэтай мэтай на рыс. 22.3.3 прыведзены значэнні энергіі працэсу для элементаў першай устаўной дэкады ад Sc да Zn:



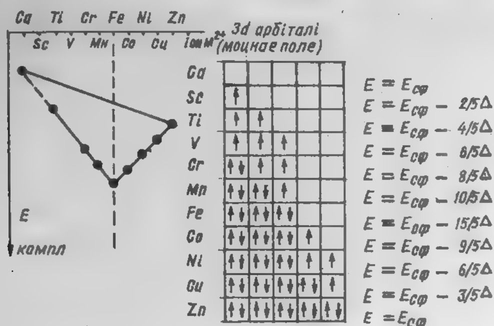
$$M^{2+} + 6\{H_2O\} + aq = \{M(H_2O)_6^{2+}\}_{aq},$$

якія знаходзяцца ў поўнай адпаведнасці з тэорыяй. У мінімумах крывых размяшчаюцца адносна найбольш устойлівыя іоны $V(H_2O)_6^{2+}$ і $Ni(H_2O)_6^{2+}$, а пункты, што адпавядаюць адносна найменш устойлівым іонам $Ca(H_2O)_6^{2+}$, $Mn(H_2O)_6^{2+}$ і $Zn(H_2O)_6^{2+}$, размяшчаюцца амаль на прамой лініі, якая ляжыць вышэй усіх астатніх пунктаў.

Разам з высокаспінавым комплексаўтварэннем можа існаваць і *нізкаспінавае*, якое становіцца магчымым, калі энергія расшчаплення d-тэрмаў Δ перавышае энергію міжэлектроннага адштурхвання. У гэтым выпадку, г. зн. у моцным полі лігандаў, d-арбіталі іона-комплексаўтваральніка будуць запаўняцца электронамі ў наступнай паслядоўнасці (актаэдрычнае поле лігандаў, рыс. 22.3.4).

З прыведзенай схемы відаць, што ў выпадку моцнага

поля і нізкаспінавага варыянту запаўнення d-арбіталей электронамі характар змянення энергіі прымае выгляд, прыведзены на рыс. 22.3.4. З рысунка вынікае, што ў выпадку нізкаспінавага комплексаўтваральніка ў разглядае-

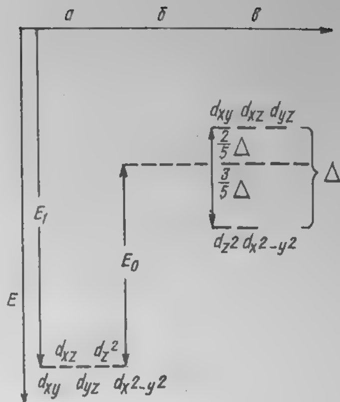


Рыс. 22.3.4. Энергія ўтварэння крышталічнай рашоткі MCl_2 d-элементаў першай устаўной дэкады ў моцным полі лігандаў (нізкаспінавае комплексаўтварэнне).

мым сямействе d-элементаў назіраюць толькі адзін экстрэмум стабілізацыі (у жалеза), і велічыня стабілізацыі комплекснага злучэння за кошт расшчаплення d-тэрмаў істотна ўзрастае. Так, для высокаспінавага комплексу CoF_6^{3-} значэнне Δ роўна 202,7 кДж, а для нізкаспінавага комплексу $Co(NH_3)_6^{3+}$ — 270,2 кДж.

Акрамя разгледжанага вышэй актаэдрычнага акружэння лігандамі цэнтральнага іона, у каардынацыйных злучэннях маюць месца таксама выпадкі тэтраэдрычнага, плоскаквадратнага, кубічнага і іншых відаў акружэння. Спынімся на комплексных злучэннях з тэтраэдрычным акружэннем лігандамі цэнтральнага іона, схема якога прыведзена на рыс. 22.3.5. Параўнаўшы рыс. 17.5.3 і 22.3.5, можна адзначыць, што пры такім размяшчэнні лігандаў найбольш моцнаму ўзбуджэнню падвергнуцца d_{xy}, d_{xz} і d_{yz}-арбіталі цэнтральнага іона і найменшаму — d_{z^2} і $d_{x^2-y^2}$-арбіталі. Акрамя таго, ні адзін з лігандаў не трапляе проста на d-арбіталі, а толькі ў прамежкі паміж імі. Таму ўзбуджэнне d-арбіталей і звязанае з гэтым расшчапленне d-тэрмаў цэнтральнага іона будзе меншым, чым у выпадку актаэдрычнага акружэння. Характар расшчаплення энергетычных узроўняў d-арбіталей у слабым тэтраэдрычным полі лігандаў схематычна паказаны на рыс. 22.3.6, а выразы для энергіі сувязі паміж цэнтраль-

Рыс. 22.3.5. Тэтраэдрычнае размяшчэнне лігандаў каля цэнтральнага атама.



Рыс. 22.3.6. Схема расшчаплення ўзроўню энергіі d-арбіталей цэнтральнага іона ў тэтраэдрычным полі лігандаў:

а — пры адсутнасці лігандаў; *б* — пры наяўнасці знешняга поля, раўнамерна размеркаванага па сферы; *в* — пры тэтраэдрычным размяшчэнні лігандаў.

ным іонам і лігандамі пры тэтраэдрычным размяшчэнні маюць наступны выгляд:

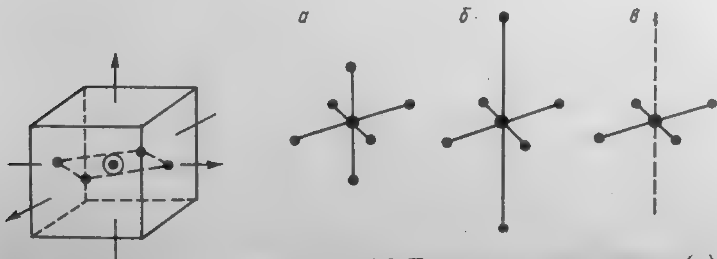
$$
\begin{array}{ll}
d_{z^2} & \\
d_{z^2}+d_{x^2-y^2} & \\
d_{z^2}+d_{x^2-y^2}+d_{xy} & E^* = \\
d_{z^2}+d_{x^2-y^2}+d_{xy}+d_{xz} & \\
d_{z^2}+d_{x^2-y^2}+d_{xy}+d_{xz}+d_{yz}. &
\end{array}
\begin{cases}
-E_{сф}-\frac{3}{5}\Delta \\
-E_{сф}-\frac{6}{5}\Delta \\
-E_{сф}-\frac{4}{5}\Delta \\
-E_{сф}-\frac{2}{5}\Delta \\
-E_{сф}-0
\end{cases}
$$

З гэтай схемы відаць, што расшчапленне d-тэрмаў цэнтральнага іона ў тэтраэдрычным полі лігандаў якасна падобна на актаэдрычнае. Аднак відаць і адрозненне: адносна найбольш трывалыя комплексы пры тэтраэдрычным акружэнні павінны ўтвараць другі і сёмы элементы (Ti і Co), але не трэці і восьмы (V і Ni), як пры актаэдрычным акружэнні. Параўноўваючы значэнні энергіі расшчаплення Δ у высокаспінавых актаэдрычных і тэтраэдрычных комплексах, трэба ўзяць пад увагу, што пры аднолькавых катыёнах і аніёнах, а таксама пры роўнасці міжатамных адлегласцей аніён — катыён маюць месца наступныя суадносіны паміж імі: $\Delta_{тэтр}=4/9\Delta_{акт}$. Таму карціна, падобная змешчанай на рыс. 22.3.3 і 22.3.4, для тэтраэдрычных комплексаў будзе не такой выразнай.

Чатыры ліганды ў каардынацыйнай сферы цэнтральнага іона сваім размяшчэннем могуць апісаць не толькі фігуру тэтраэдра, але і плоскага квадрата. Такая плоска-квадратная канфігурацыя назіраецца, напрыклад, у некаторых злучэннях двухараднай медзі. У іоне Cu^{2+} маюцца 9 d-электронаў, так што ў актаэдрычным акружэнні на арбіталі знаходзіцца толькі адзін электрон. У выніку адмоўны зарад гэтай арбіталі будзе меншым, чым у іншых арбіталей. Таму чатыры адмоўна зараджаныя іоны лігандаў пры размяшчэнні ў вуглах плоскага квадрата (рыс. 22.3.7) будуць моцна прыцягвацца да ядра іона медзі, г. зн. у плоскасці дадзенага квадрата хімічная сувязь будзе больш трывалай. Два другія ліганды, якія размяшчаюцца па лініі d_{z^2}, насупраць, будуць узаемадзейнічаць з ядром іона слабей (гэта арбіталь заселена двума электронамі) і могуць лёгка адшчапляцца ў працэсе хімічных рэакцый, што і вызначае КЛ=4 і плоскую будову комплексаў іона Cu^{2+}.

Прыведзены прыклад паказвае, што сіметрыя плоскага квадрата і сіметрыя актаэдра ў комплексах звязаны паміж сабой. Калі ўсе шэсць сувязей у комплексе аднолькавыя, атрымліваецца актаэдрычнае акружэнне іона лігандамі (КЛ=6); калі чатыры сувязі ў аснове біпіраміды істотна больш трывалыя за дзве другія, захоўваецца сіметрыя квадрата (КЛ=4); калі ж гэтыя сувязі неаднолькавыя, але трываласць іх адрозніваецца не вельмі істотна, то комплекс набывае форму выцягнутага, дэфармаванага актаэдра (рыс. 22.3.8).

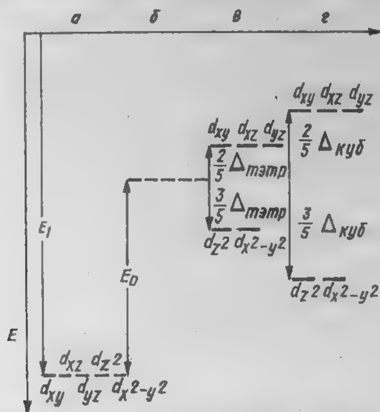
Пяройдзем да характарыстыкі расшчаплення d-тэрмаў цэнтральнага іона ў кубічным полі васьмі лігандаў



Рыс. 22.3.7. Плоскаквадратнае размяшчэнне лігандаў вакол іона Cu^{2+}.

Рыс. 22.3.8. Пераход ад актаэдрычнага (*а*) да плоскаквадратнага размяшчэння лігандаў вакол іонаў з цалкам (*б*) і часткова заселенымі (*в*) d-арбіталямі.

(г. зн. у комплексах з КЛ = 8). Такое расшчапленне схематычна паказана на рыс. 22.3.9. Для параўнання на гэтым рысунку прыведзена таксама схема расшчаплення d-тэрмаў у тэтраэдрычным полі лігандаў (*в*). Са схемы



Рыс. 22.3.9. Параўнальная характарыстыка расшчаплення d-тэрмаў цэнтральнага іона ў полі лігандаў:

а — выраджаны стан без знешняга поля; *б* — у сферычным полі; *в* — у тэтраэдрычным; *г* — у кубічным.

відаць, што характар расшчаплення ў кубічным полі цалкам аналагічны расшчапленню ў тэтраэдрычным полі, толькі лікавае значэнне расшчаплення ў першым большае, чым у другім:

$$\Delta_{куб} > \Delta_{тэтр}.$$

Прычына гэтага заключаецца ў тым, што кубічная сіметрыя размяшчэння лігандаў з'яўляецца крайнім выпадкам тэтраэдрычнай (гл. рыс. 22.3.5), таму павелічэнне ліку лігандаў пры пераходзе ад тэтраэдра да куба (ад КЛ = 4 да КЛ = 8) толькі ўзмацняе ўжо наяўны эфект расшчаплення.

Падводзячы вынік, неабходна адзначыць наступнае.

1. Пры збліжэнні лігандаў (іонаў, палярных малекул) з цэнтральным іонам d-арбіталі апошняга ўзбуджаюцца. Такім чынам, раней пяцікратна выраджаны d-тэрм ізаляванага іона расшчапляецца (выраджэнне здымаецца) пад уздзеяннем поля лігандаў на велічыню энергіі Δ.

2. Пад уздзеяннем лігандаў энергетычныя ўзроўні d-арбіталей цэнтральнага іона расшчапляюцца так, што частка іх стабілізуецца.

3. Энергія стабілізацыі ў полі лігандаў (г. зн. розніца ў энергіі комплекснага іона, разлічаная з улікам і без уліку расшчаплення *d*-тэрмаў) для двух- і трохзарадных цэнтральных іонаў складае прыкладна 100—200 кДж. Гэта велічыня параўнальная з цеплавым эфектам тых хімічных рэакцый, у якіх удзельнічаюць злучэнні *d*-элементаў. Такім чынам, энергія стабілізацыі ў полі лігандаў аказвае істотны ўплыў на хімічныя і фізічныя ўласцівасці комплексных злучэнняў.

4. Энергія расшчаплення *d*-тэрмаў Δ залежыць ад прыроды цэнтральнага іона і лігандаў (іх электроннай структуры, зарадаў і г. д.), ад каардынацыйнага ліку цэнтральнага іона і ад прасторавага размяшчэння лігандаў вакол яго.

Здольнасць розных лігандаў выклікаць расшчапленне змяншаецца ў наступнай паслядоўнасці:

$$CN^- > NO_2^- > NH_3 > H_2O > OH^- > F^- > Cl^- > Br^- > I^-.$$

Гэта азначае, што CN^- выклікае найбольшае расшчапленне *d*-тэрмаў, I^- — найменшае, а H_2O — прамежкавае. Прамежкавае становішча вады ў прыведзеным радзе мае вялікае значэнне для хіміі працэсаў комплексаўтварэння ў водных растворах, паколькі іоны металаў у водных растворах абавязкова гідратаваныя, г. зн. уяўляюць сабой аквакомплексы. Пры ўтварэнні комплексу ў такім растворы малекулы вады гідратаванага іона замяшчаюцца другімі лігандамі ў адпаведнасці са становішчам іх у радзе. Ліганды, размешчаныя ў гэтым радзе правей вады, будуць мець меншую магчымасць выцясніць яе з аквакомплексу, а ліганды, размешчаныя лявей,— большую. Аднак гэта не азначае, што комплексы з лігандамі, размешчанымі ў радзе злева, будуць абавязкова больш трывалымі за комплексы, што ўтвораны лігандамі з правага боку данага рада. Размова ідзе толькі аб велічыні дадатковага ўмацавання, звязанага з расшчапленнем *d*-тэрмаў цэнтральнага іона.

У заключэнне спынімся на пытанні аб межах прымянімасці тэорыі крышталічнага поля. Як адзначалася ў пачатку гэтай главы, у аснову тэорыі пакладзена ўяўленне аб строга іонным узаемадзеянні цэнтральнага іона і лігандаў, прычым электронную структуру лігандаў не бяруць пад увагу — ліганды разглядаюць як кропкавыя зарады. Адсюль прынцыпова немагчыма ўлічваць прыроду сувязі цэнтральны іон — ліганды, а таксама асаблівасці

размеркавання электронных воблакаў у каардынацыйных злучэннях; немагчыма строга і колькасна разлічваць энергетычныя і іншыя характарыстыкі перш за ўсё тады, калі неабходна ўлічваць утварэнне π-сувязі іон — ліганд.

Удасканаленым варыянтам тэорыі крышталічнага поля стала *тэорыя поля лігандаў*, у якой улічваюцца электронная будова лігандаў, а таксама асаблівасці перакрывання арбіталей лігандаў цэнтральнага атама (г. зн. кавалентнасць сувязей). Аднак па свайму зместу мадыфікаваную такім чынам тэорыю крышталічнага поля немагчыма адрозніць ад шырока выкарыстоўваемай і добра распрацаванай у квантавай хіміі тэорыі МА, якая з'яўляецца дастаткова строгай, і яе можна прымяніць да любых шмататамных сістэм.

Расшчапленне d-тэрмаў у крысталічным полі лігандаў комплексных злучэнняў аказвае вялікі ўплыў на тэрмадынамічныя, кінетычныя, магнітныя і аптычныя ўласцівасці гэтых злучэнняў.

Тэрмадынамічная стабілізацыя комплексных злучэнняў ужо абмяркоўвалася і прадстаўлена на рыс. 22.3.3 і 22.3.4. Умацаванне сувязей за кошт эфекту расшчаплення d-тэрмаў выклікае змяненне даўжынь сувязей, якое сімбатна энергетычнай карціне расшчаплення. Аналіз паказаў, што таму ж самаму закону падпарадкоўваецца і энергія актывацыі комплексных іонаў крышталічным полем лігандаў. Для хіміі комплексных злучэнняў, іх канфігурацыі і тыпаў сувязі вялікае значэнне маюць таксама магнітныя ўласцівасці, якія вызначаюцца наяўнасцю або адсутнасцю няспараных электронаў у электронных абалонках іонаў, г. зн. наяўнасцю ці адсутнасцю некампенсаваных спінавых і арбітальных магнітных момантаў электронаў.

Як ужо адзначалася, колькаснай мерай стабілізацыі з'яўляецца характарыстыка расшчаплення Δ, лікавыя значэнні якой для некаторых іонаў прадстаўлены ў табл. 22.1.

Прыведзеныя значэнні частот паказваюць залежнасць d-тэрмаў ад геаметрыі комплексаў, прыроды лігандаў, зараду цэнтральнага іона і галоўнага квантавага ліку n. Гэта карціна знаходзіцца ў поўнай адпаведнасці са спектрахімічным радам лігандаў.

У табл. 22.2 прыводзяцца значэнні $\lg K$ устойлівасці некаторых аміякатаў элементаў $4d$-сямейства.

З табліцы відаць, што дастаткова высокія значэнні

Табл. 22.1. **Значэнні Δ для некаторых комплексаў пераходных элементаў**

Актаэдрычныя комплексы	Δ, $см^{-1}$	Тэтраэдрычныя комплексы	Δ, $см^{-1}$
$Ti(H_2O)_6^{3+}$	20 300	VCl_4	9000
$V(H_2O)_6^{3+}$	17 850	$CoCl_4^{2-}$	3300
$Cr(H_2O)_6^{3+}$	17 400	$CoBr_4^{2-}$	2900
$Cr(CN)_6^{3-}$	20 600	CoS_4^{2-}	2700
$Fe(CN)_6^{3-}$	35 000	$Co(SCN)_4^{2-}$	4700

Табл. 22.2. **Канстанты ўстойлівасці некаторых аміякатных іонаў**

Комплекс	lg*K* устойлівасці				
	Fe^{2+}	Co^{2+}	Ni^{2+}	Cu^{2+}	Zn^{2+}
$Me(NH_3)_4^{2+}$	3,7	5,31	7,79	12,59	9,06

lg *K*, як гэта выцякае з тэорыі крышталічнага поля, праходзяць праз максімум на іонах $Cu(NH_3)_4^{2+}$.

У табл. 22.3 прыводзяцца значэнні магнітнага моманту некаторых іонаў I пераходнага перыяду.

Табл. 22.3. **Эксперыментальныя значэнні магнітных момантаў некаторых іонаў**

Іон	μ (эф) эксперымент, канфігурацыя							
	Ti^{3+}, d^1	V^{3+}, d^2	Cr^{3+}, d^3	Mn^{3+}, d^4	Fe^{3+}, d^5	Co^{3+}, d^6	Ni^{2+}, d^8	Cu^{2+}, d^9
Me^{n+}	1,7—1,85	2,6—2,9	3,7—3,9	4,9—5,0	5,7—6,0	5,4	2,8—4,0	1,7—2,2

У заключэнне варта адзначыць, што энергетычныя пераходы паміж *d*-падузроўнямі цэнтральнага атама з'яўляюцца асноўнымі відамі электронных пераходаў комплексаў *d*-элементаў. Яны ляжаць у бліжэйшых ІЧ, бачнай і УФ абласцях спектра і адказныя за афарбоўку комплексаў пераходных элементаў. У асноўным гэта вобласць 10 000—30 000 $см^{-1}$.

Глава 23. ТЭОРЫЯ МАЛЕКУЛЯРНЫХ АРБІТАЛЕЙ (МА)

Недахопы метаду ВС. Прыбліжэнне МА ЛКАА. Будова малекулярнага іона H_2^+ і малекулы H_2. Будова шматэлектронных двухатамных малекул гомазлучэнняў элементаў II перыяду.

23.1. СУЧАСНЫ КВАНТАВА-МЕХАНІЧНЫ ЭТАП РАЗВІЦЦЯ ТЭОРЫІ БУДОВЫ

Сучасны квантава-механічны этап развіцця тэорыі будовы гістарычна стварaўся на базе двух розных падыходаў, двух розных тэарэтычных метадаў прыбліжанага рашэння ўраўнення Шрэдзінгера. Гэта тэорыя валентных сувязей, распрацаваная ў 30-я гады XX ст. Л. Полінгам, Дж. Слетэрам і іншымі вучонымі, і практычна аднachасова ўзнікшая *тэорыя малекулярных арбіталей* (МА), асноўныя палажэнні якой сфармуляваны ў працах Р. Малікена, Ф. Хунда, Г. Герцберга, В. Хюкеля і інш. Абедзве тэорыі ў сваіх вышэйшых прыбліжэннях даюць дастаткова дакладныя вынікі. У першым прыбліжэнні кожная з гэтых тэорый мае свае перавагі пры апісанні адных бакоў будовы і недахопы пры апісанні другіх.

Тэорыя ВС надзвычай зручная для тлумачэння насычаемасці хімічнай сувязі, накіраванай валентнасці, энергіі актывацыі хімічных рэакцый і інш. Аднак аказалася немагчымым выкарыстаць гэту тэорыю для колькаснага апісання будовы злучэнняў са спалучанымі сувязямі, з няцотным лікам электронаў (напрыклад, малекулярныя радыкалы), а таксама для разліку колькасных значэнняў малекулярных характарыстык і строгага апісання спектраў малекул.

Найпрасцейшым прыкладам малекул, будова якіх не можа быць апісана метадам ВС, з'яўляецца газападобны малекулярны іон H_2^+, які мае два ядры і адзін электрон. Іон H_2^+ рэальна існуе (ён быў адкрыты Дж. Томсанам у канцы XIX ст.) і лёгка атрымліваецца пры бамбардзіроўцы малекул вадароду электронамі. З параўнання характарыстык нейтральнай малекулы H_2 і іона H_2^+

$$(H_2) = 2(H), \qquad \Delta H^0 = 436{,}0 \text{ кДж};$$

$$(H_2^+) = (H) + (H^+), \qquad \Delta H^0 = 262{,}8 \text{ кДж}$$

відаць, што іон H_2^+ мае дастаткова трывалую сувязь, хаця і меншую, чым у нейтральнай малекуле H_2.

Гэта не адзіны прыклад злучэння з няспараным электронам, што ўдзельнічае ва ўтварэнні хімічнай сувязі. Так, на аснове вывучэння магнітных уласцівасцей малекулярнага кіслароду было ўстаноўлена, што малекулы O_2 парамагнітныя, г. зн. прыметна прыцягваюцца магнітам. Гэта ўласцівасць належыць толькі рэчывам, у склад якіх уваходзяць атамы з няспаранымі электронамі. Такім чынам, магчымасць утварэння двайной сувязі ў структуры малекулы O_2 за кошт спарвання дзвюх пар адзіночных электронаў, згодна з метадам ВС, трэба лічыць памылковай. Аналагічная супярэчнасць наглядаецца пры апісанні сувязей у малекулах $\dot{C}lO_2$, $\dot{N}O_2$, $\dot{N}O$ і ў вялікім сямействе так званых *свабодных радыкалаў* — часціц, што ўтрымліваюць няспараныя электроны і маюць вялікую рэакцыйную здольнасць: $\dot{C}H_3$, $\dot{N}H_2$, $\dot{O}H$, $\dot{C}H$, $\dot{C}N$ і інш.

Рашэнне падобных задач выходзіць за межы магчымасцей метаду ВС, у сувязі з чым была распрацавана тэорыя МА.

23.2. ПРЫБЛІЖЭННЕ МА ЛКАА

З пазіцый тэорыі МА малекулу разглядаюць у якасці складанага, мнагаядзернага «атама», да якога можна прымяніць усе квантава-механічныя законы. Кожны энергетычны малекулярны ўзровень мае акрэслены набор квантавых ячэек, як і ў звычайным аднаядзерным атаме. Гэта азначае, што валентны слой малекулы можа быць прадстаўлены або адной звязваючай квантавай ячэйкай з максімальнай ёмістасцю 2 электроны (H_2), або чатырма ячэйкамі з максімальнай ёмістасцю 8 электронаў (CF_4), або дзевяццю ячэйкамі з максімальнай ёмістасцю 18 электронаў ($Cr(CO)_6$). Калі сума электронаў атамаў, што ўтвараюць малекулу, большая за ўказаную ёмістасць малекулярных арбіталей, усе «лішкавыя» электроны пераходзяць на разрыхляючыя арбіталі, г. зн. на больш высокія ўзроўні ці падузроўні энергіі. Таму электроны, лік якіх не перавышае ўказанай гранічнай ёмістасці, удзельнічаюць ва ўтварэнні хімічнай сувязі, іх называюць *звязваючымі*; электроны, лік якіх перавышае ўказаную гранічную ёмістасць,— *разрыхляючымі*, яны пераходзяць на больш высокія ўзроўні энергіі і разумацоўваюць сувязь у малекуле (гэтак жа названы і адпаведныя арбіталі).

Дакладны разлік хвалевых функцый МА ў наш час немагчымы, таму *прыбліжана МА разглядаюць у выглядзе лінейнай камбінацыі атамных арбіталей (ЛКАА)*. Разу-

мець гэта трэба так. Калі электрон у малекуле знаходзіцца паблізу аднаго з атамаў, яго малекулярная хвалевая функцыя ψ_{MA} блізкая да атамнай хвалевай функцыі ψ_{AA} менавіта гэтага атама. Такім чынам, у першым прыбліжэнні малекулярная арбіталь ψ_{MA} можа лічыцца лінейнай функцыяй атамных арбіталей ψ_{AA}:

$$\psi_{MA} = \sum C_i \psi_{AA},$$

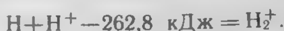
дзе C_i — нарміруючы множнік. Напрыклад, у малекуле вадароду H_2 хвалевая функцыя кожнай электроннай арбіталі мае выгляд

$$\psi_{MA} = C[\psi_{AA_1} \pm \psi_{AA_2}],$$

дзе знакі (+) і (—) адпавядаюць ψ_{MA} і ψ^*_{MA} — звязваючай і разрыхляючай арбіталям адпаведна.

23.3. БУДОВА МАЛЕКУЛЯРНАГА ІОНА H_2^+ І МАЛЕКУЛЫ H_2

Разгледзім характар МА ў найбольш простым злучэнні, што ўтрымлівае адзін электрон,— у малекулярным іоне H_2^+. Дапусцім, што гэта злучэнне ўтвараецца з атама вадароду і пратона па схеме



$$H + H^+ - 262{,}8 \text{ кДж} = H_2^+.$$

Хвалевую функцыю малекулярнай арбіталі можна запісаць у двух варыянтах:

$$\psi_{MA} = C(\psi_{AA_1} + \psi_{AA_2}), \qquad (23.1)$$

$$\psi^*_{MA} = C^*(\psi_{AA_1} - \psi_{AA_2}). \qquad (23.2)$$

У дадзеным выпадку адзіны электрон можа быць у полі кожнага з ядзер і ў роўнай ступені належыць ім. Таму ψ_{AA_1} і ψ_{AA_2} з'яўляюцца хвалевымі функцыямі электрона, якія знаходзяцца ў полі першага або другога пратона. Рэшым у агульным выглядзе задачу аб энергіі малекулярнага іона H_2^+, выкарыстаўшы ўраўненне Шрэдзінгера

$$E = \int \psi H \psi dV. \qquad (23.3)$$

Падставіўшы ўраўненні (23.1) і (23.2) у (23.3), знаходзім

$$E=C^2[\int\psi_{AA_2}H\psi_{AA_1}dV+\int\psi_{AA_2}H\psi_{AA_2}dV\pm$$
$$\pm\int\psi_{AA_1}H\psi_{AA_2}dV\pm\int\psi_{AA_2}H\psi_{AA_1}dV]. \qquad (23.4)$$

Ва ўраўненні (23.4) першыя два складаемыя характарызуюць энергію электрона ў полі «свайго» ядра і таму не вызначаюць энергію хімічнай сувязі. Іх называюць *кулонаўскімі інтэграламі* або *валентнымі патэнцыяламі іанізацыі* (q). Наступныя два складаемыя ўяўляюць энергію ўзаемадзеяння электрона з двума ядрамі, г. зн. энергію хімічнай сувязі. Іх называюць *абменнымі інтэграламі* і абазначаюць β. Тады ўраўненне (23.4) прымае выгляд

$$E=2C^2[q\pm\beta]. \qquad (23.5)$$

Памятаючы ўмовы нарміроўкі хвалевай функцыі

$$\int\psi^2dv=1, \qquad (23.6)$$

падставім у гэты выраз ураўненні (23.1) і (23.2):

$$(C^*)^2\int[\psi_{AA_1}-\psi_{AA_2}]^2dV=(C^*)^2\int\psi^2_{AA_1}dV+$$
$$+(C^*)^2\int\psi_{AA_2}dV-(C^*)^2\int2\psi_{AA_1}\psi_{AA_2}dV=1, \qquad (23.7)$$
$$C^2\int[\psi_{AA_1}+\psi_{AA_2}]^2dV=C^2\int\psi^2_{AA_1}dV+$$
$$+C^2\int\psi^2_{AA_2}dV+C^2\int2\psi_{AA_1}\psi_{AA_2}dV=1.$$

Згодна з умовай (23.6), інтэгралы тыпу $\int\psi^2_{AA}dV$ ва ўраўненнях (23.7) з'яўляюцца нарміраванымі адносна атамных арбіталей і роўнымі адзінцы. Увёўшы гэта спрашчэнне, маем

$$2C^2[1+\int\psi_{AA_1}\psi_{AA_2}dV]=$$
$$=2(C^*)^2[1-\int\psi_{AA_1}\psi_{AA_2}dV]=1. \qquad (23.8)$$

Ва ўраўненні (23.8) выраз $\int\psi_{AA_1}\psi_{AA_2}dV$ характарызуе шчыльнасць электроннага воблака ў вобласці ўзаемнага перакрывання атамных арбіталей, яго называюць *інтэгралам перакрывання* (S). З улікам гэтага ўраўненне (23.8) пpыме выгляд

$$2C^2[1+S]=2(C^*)^2[1-S]=1,$$

адкуль

$$C=\sqrt{\frac{1}{2(1+S)}},\quad C^*=\sqrt{\frac{1}{2(1-S)}}. \qquad (23.9)$$

Падставіўшы ўраўненне (23.9) у (23.5), знаходзім для энергіі:

$$E_{\sigma}=\frac{q+\beta}{1+S}, \quad (23.10)$$

$$E_{\sigma^*}=\frac{q-\beta}{1-S}. \quad (23.11)$$

У наш час вядомы спосабы разліку інтэгралаў перакрывання для вялікай колькасці малекул. У табл. 23.1 для шэрага гомазлучэнняў прыведзены значэнні інтэгралаў перакрывання s-арбіталей ($S_{\sigma(s)}$); p-арбіталей, што ўтвараюць σ-сувязь ($S_{\sigma(p)}$); p-арбіталей, што ўтвараюць π-сувязь ($S_{\pi(p)}$). Для гетэразлучэнняў прыведзены інтэгралы перакрывання s- і p-арбіталей, якія ўтвараюць σ-сувязь (S_{σ}).

З табл. 23.1 вынікае, што па меры ўскладнення электронных абалонак атамаў і з ростам палярнасці сувязей іх

Табл. 23.1. **Інтэгралы перакрывання гома- і гетэрасувязей атамаў некаторых элементаў**

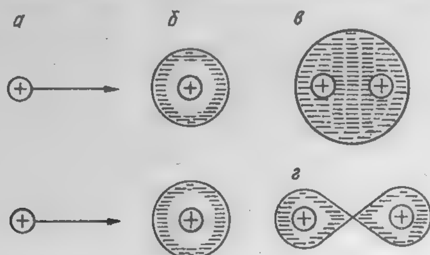
Гомасувязь у малекулах	$S_{\sigma(s)}$	$S_{\sigma(p)}$	$S_{\pi(p)}$	Гетэрасувязь у малекулах	S_{σ}
$H—H^+$	0,590	—	—	Li—F	0,061
H—H	0,750	—	—	Na—F	0,026
Li—Li	0,583	0,225	0,411	K—F	0
Be—Be	0,583	0,225	0,411	Rb—F	0
B—B	0,459	0,317	0,300	Cs—F	0
C—C	0,343	0,329	0,195	Li—H	0,474
N—N	0,237	0,287	0,119	Na—H	0,395
O—O	0,155	0,220	0,070	K—H	0,262
F—F	0,106	0,166	0,044	Rb—H	0,213
Na—Na	0,607	0,227	0,452	Cs—H	0,180
Si—Si	0,375	0,385	0,222	H—F	0,297
P—P	0,313	0,363	0,160	H—Cl	0,452
S—S	0,250	0,336	0,117	H—Br	0,466
Cl—Cl	0,207	0,282	0,097	H—I	0,441

інтэграл перакрывання ў малекулах змяншаецца. Так, у іонных (палярных) малекулах KF, RbF і CsF інтэграл перакрывання імкнецца да нуля. Падставіўшы значэнне для H_2^+ з табл. 23.1 ва ўраўненні (23.10) і (23.11), атрымаем:

$$E_{\sigma}=\frac{q+\beta}{1,59}=0,69(q+\beta),$$

$$E_{\sigma^*} = \frac{q-\beta}{0{,}41} = 2{,}43(q-\beta).$$

Аналіз гэтых выразаў дазваляе схематычна паказаць будову малекулярнага іона H_2^+. Згодна з рыс. 23.3.1, *в*, у малекулярным іоне H_2^+ агульнае электроннае воблака

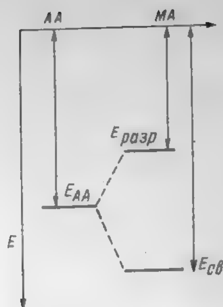


Рыс. 23.3.1. Утварэнне малекулярнага іона вадароду $H^+ + H - 61$ ккал $= H_2^+$.
а і *б* — атамныя арбіталі іона H^+(ϕAA_1) і атама H(ϕAA_2); *в* — малекула H_2^+ са звязваючай малекулярнай арбіталлю; *г* — малекула H_2^+ з разрыхляючай малекулярнай арбіталлю.

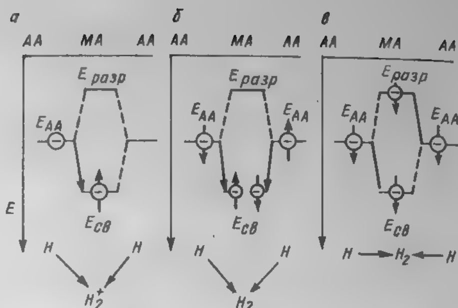
мае сіметрыю кокана і прыцягваецца адразу да двух ядзер (пратонаў), што дае значны выйгрыш энергіі ў параўнанні з ізаляваным атамам і пратонам. У прамежку паміж ядрамі гэта воблака дастаткова шчыльнае, добра экрануе дадатныя зарады ядзер адно ад аднаго і змяншае іх узаемнае адштурхванне. Такога роду МА называюць *звязваючай σ-арбіталлю.* Магчымы і другі варыянт утварэння МА пры ўзаемадзеянні пратона з атамам вадароду, паказаны на рыс. 23.3.1, *г.* У гэтым выпадку электроннае воблака ў малекуле згушчаецца вакол кожнага ядра, утвараючы вузел у прамежку паміж імі. Такія электронныя воблакі не экрануюць ядры, іх узаемнае адштурхванне робіць малекулу няўстойлівай. Падобную МА называюць *разрыхляючай σ*-арбіталлю.* Графічна ўтварэнне МА H_2^+ з атама вадароду і пратона паказана на рыс. 23.3.2 і 23.3.3, *а.*

Паколькі ў малекулярным іоне H_2^+ усяго адзін электрон, з двух магчымых энергетычных узроўняў $E_{зв}$ і $E^*_{разр}$ ён выбірае найніжэйшы, г. зн. $E_{зв}$ (імкненне сістэмы да мінімуму энергіі). Утвораная ў H_2^+ σ_s-сувязь дастаткова трывалая (262,8 кДж), хоць і ўтворана адным электронам.

Аналагічным чынам, але некалькі больш складана матэматычна рашаецца задача аб энергіі МА ў нейтральнай (двухэлектроннай) малекуле вадароду H_2. Аналіз пры-



Рыс. 23.3.2. Энергетычныя ўзроўні малекулярных арбіталей іона H_2^+.



Рыс. 23.3.3. Размеркаванне электронаў па МА ў іоне H_2^+ і ў малекуле H_2 з антыпаралельнымі і паралельнымі спінамі электронаў.

водзіць да схемы, паказанай на рыс. 23.3.3, *б*. Як відаць з гэтай схемы, пры ўзаемадзеянні двух нейтральных атамаў вадароду ўтвараецца двухэлектронная звязваючая МА, бо ёмістасць малекулярнай σ-арбіталі ў H_2 роўна двум электронам. Энергія двухэлектроннай сувязі ў малекуле H_2 роўна 435 кДж, г. зн. сувязь такая больш чым у паўтара разы мацнейшая за аднаэлектронную сувязь у іоне H_2^+. Аднак размяшчэнне двух электронаў на адной МА ў адпаведнасці з прынцыпам Паўлі магчыма толькі ў выпадку, калі спіны электронаў антыпаралельныя ($m_s' = +{}^1/_2$, $m_s'' = -{}^1/_2$). Калі ж спіны электронаў двух атамаў вадароду, што ўзаемадзейнічаюць, паралельныя ($m_s' = +{}^1/_2$, $m_s'' = +{}^1/_2$), то адзін з іх зойме месца на звязваючай арбіталі $E_{зв}$, а другі — на разрыхляючай $E^*_{разр}$ (рыс. 23.3.3, *в*). У гэтым выпадку энергія сувязі двух атамаў вадароду з паралельнымі спінамі электронаў роўна нулю.

З прыведзенага прыкладу можна зрабіць выснову: у малекулах на МА адзін разрыхляючы электрон цалкам кампенсуе дзеянне аднаго звязваючага электрона. Па аналогіі з метадам ВС можна лічыць, што адзінарнай сувязі ў малекуле адпавядае звязваючая арбіталь. З гэтага пункту гледжання ў малекуле H_2 мае месца адна поўная σ-сувязь (два сувязевыя электроны), а ў малекулярным іоне H_2^+ — ${}^1/_2$ σ-сувязі (адзін сувязевы электрон). Велічыню, падобную ліку сувязей у метадзе ВС, у метадзе МА называюць *парадкам сувязі* (Пс) і *вызначаюць паўрознасцю ліку звязваючых* $\gamma_{зв}$ і *разрыхляючых* $\gamma_{разр}$ *электронаў:*

$$Пс = \frac{\gamma_{зв} - \gamma_{разр}}{2}.$$

Адсюль для малекулы H_2^+ Пс роўны 0,5, для H_2 — 1.

Раней было адзначана, што ў метадзе МА малекулы разглядаюць як мнагаядзерныя атамы, на якія распаўсюджваюцца вядомыя па будове атама квантава-механічныя законы (квантавыя лікі, прынцып Паўлі, правіла Хунда і г. д.). Аднак складанасць малекул у параўнанні з атамамі ўносіць у выкарыстанне гэтых законаў і правіл пэўную своеасаблівасць. Так, энергія электрона ў ізаляваным атаме залежыць ад галоўнага n і пабочнага l квантавых лікаў і не залежыць ад магнітнага квантавага ліку m_l, які акрэслівае велічыню праекцыі моманту колькасці руху электрона на напрамак сілавога поля, што характарызуе становішча электроннай арбіталі ў прасторы. У атаме ніякіх выбраных напрамкаў няма, пры адсутнасці знешняга поля ўсе яны энергетычна раўнацэнныя. У малекуле ж ёсць такі пераважны напрамак — лінія хімічнай сувязі атамаў, г. зн. энергія электронаў залежыць ад прасторавага размяшчэння МА. Таму для характарыстыкі МА прынята некалькі іншая сімволіка. Аналагам m_l у малекулах з'яўляецца квантавы лік λ, які вызначае велічыню праекцыі моманту колькасці руху электронаў на напрамку хімічных сувязей. Гэтак жа, як і m_l, квантавы лік λ прымае значэнні ад 0 да $\pm l$, і кожнаму значэнню λ адпавядае МА (квантавая ячэйка). У атаме ўсе $2l+1$ ячэйкі (арбіталі) надзелены аднолькавай энергіяй (выраджаны стан). У малекуле ж выраджэнне энергіі здымаецца, і некаторыя з $2l+1$ малекулярных ячэек могуць стаць рознымі па ўзроўню энергіі (звязваючыя і разрыхляючыя).

Як ужо адзначалася (гл. главу 19), для арбіталей атама прынята сімволіка:

l ...	0	1	2	3
АА ...	*s*	*p*	*d*	*f*

Для малекулярных арбіталей прыняты аналагічны спосаб абазначэння:

l ...	0	1	2	3
МА ...	σ	π	δ	φ

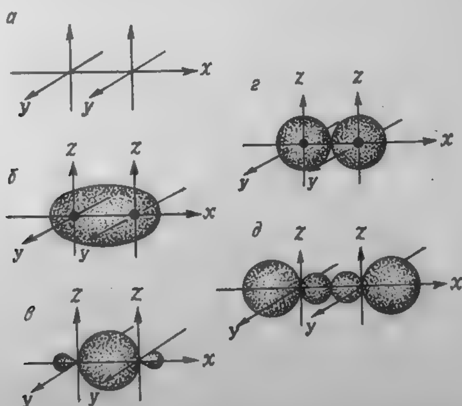
Аднак з-за таго, што энергія звязваючых МА часткова кампенсавана энергіяй разрыхляючых МА, у хімічнай сувязі фактычна ўдзельнічаюць не ўсе электроны. Так, на

кожнай σ-арбіталі можа знаходзіцца да двух звязваючых электронаў з антыпаралельнымі спінамі, на π-арбіталях — да чатырох электронаў і г. д. Пры гэтым трэба ўлічваць розны ўдзел у хімічнай сувязі электронаў, што належаць у атамах розным слаям (узроўням). Відавочна, што найбольшы ўдзел ва ўтварэнні сувязі павінны прымаць электроны знешняга валентнага слоя. Удзел жа электронаў больш глыбокіх слаёў павінен быць малым, і ў першым прыбліжэнні яго можна ігнараваць. Таму пры запісе МА ўлічваюць толькі знешнія арбіталі атамаў, а больш глыбінныя лічаць нязменным атамным каркасам.

Утварэнне малекулярных арбіталей з атамных у агульным выпадку падпарадкоўваецца наступнаму правілу: *перакрыванне атамных арбіталей (інтэрферэнцыя электронных хваль) тым больш верагоднае, чым бліжэй яны па энергетычных узроўнях і чым больш падобныя па сіметрыі.*

23.4. БУДОВА ШМАТЭЛЕКТРОННЫХ МАЛЕКУЛ ГОМАЗЛУЧЭННЯЎ

Разгледзім у якасці прыкладу двухатамныя малекулы элементаў II перыяду, якія па складанасці ідуць за малекулай вадароду H_2. Для атамаў гэтых элементаў валентнымі будуць $2s$-, $2p_x$-, $2p_y$- і $2p_z$-арбіталі. Паколькі двухатамныя малекулы элементаў павінны быць гранічна сіметрычнымі, выбярам для іх графічнага паказу сістэму каардынат, прыведзеную на рыс. 23.4.1, *а*. Згодна з гэтай



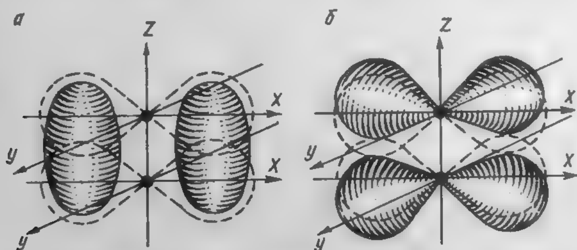
Рыс. 23.4.1. Схемы ўтварэння малекулярных σ-арбіталей у двухатамных малекулах гомазлучэнняў.

сістэмай каардынат, σ-арбіталь малекул размяшчаецца ўздоўж восі x. На гэтым жа рысунку паказаны $2s$- і $2p_x$-арбіталі, якія пры перакрыванні даюць малекулярныя σ-арбіталі, звязваючыя (рыс. 23.4.1, *б*, *в*) і разрыхляючыя (рыс. 23.4.1, *г*, *д*). Калі прыбліжана лічыць інтэграл перакрывання гэтых арбіталей роўным нулю, то нармiраваныя хвалевыя функцыі іх будуць мець наступны выгляд:

$$\left.\begin{aligned}\psi_{\sigma_s} &= \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\psi_{2s'} + \psi_{2s''}\right],\\ \psi_{\sigma_s^*} &= \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\psi_{2s'} - \psi_{2s''}\right].\end{aligned}\right\}\ \text{пры перакрыванні } s\text{-арбіталей}$$

$$\left.\begin{aligned}\psi_{\sigma_x} &= \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\psi_{2p_x'} + \psi_{2p_x''}\right],\\ \psi_{\sigma_x^*} &= \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\psi_{2p_x'} - \psi_{2p_x''}\right],\end{aligned}\right\}\ \text{пры перакрыванні } p_x\text{-арбіталей}$$

Арбіталі $2p_z$ і $2p_y$, якія не маюць восевай сіметрыі адносна восі x, пры ўзаемным перакрыванні ўтвараюць звязваючую і разрыхляючую МА (рыс. 23.4.2). Як відаць



Рыс. 23.4.2. Утварэнне малекулярных π-арбіталей у двухатамных малекулах гомазлучэнняў.

з рыс. 23.4.2, *а*, π-арбіталь характарызуецца наяўнасцю павышанай шчыльнасці электроннага воблака ў бакавых між'ядзерных прамежках. Насупраць, π*-арбіталі ў прамежку паміж ядрамі маюць вузел (рыс. 23.4.2, *б*), г. зн. мінімум шчыльнасці. Калі прыняць, што $S = 0$, то нармiраваныя хвалевыя функцыі прымуць выгляд:

$$\left.\begin{aligned}\psi_{\pi_z} &= \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\psi_{2p_z'} + \psi_{2p_z''}\right],\\ \psi_{\pi_z^*} &= \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\psi_{2p_z'} - \psi_{2p_z''}\right],\end{aligned}\right\}\ \text{пры перакрыванні } p_z\text{-арбіталей у плоскасці } xz$$

$$\left.\begin{aligned}\psi_{\pi_y} &= \frac{1}{\sqrt{2}}[\psi_{2p'_y}+\psi_{2p''_y}],\\ \psi_{\pi_y^*} &= \frac{1}{\sqrt{2}}[\psi_{2p'_y}-\psi_{2p''_y}]\end{aligned}\right\}$$ пры перакрыванні p_y-арбіталей у плоскасці yx.

Зыходзячы са сказанага, разгледзім размеркаванне электронаў па МА ў двухатамных малекулах элементаў II перыяду. Малекула Li_2 утвараецца з атамаў экзатэрмічна:

$$2(Li) = (Li_2), \qquad \Delta H^0_0 = -106,7 \text{ кДж}.$$

Гэта энергетычная стабільнасць малекулы Li_2 звязана з электроннай будовай атама літыю $Li(1s^2 2s^1)$ або $Li(K2s^1)$ (тут K — атамны каркас, які не прымае ўдзелу ва ўтварэнні МА). Утварэнне малекулы Li_2 у першым прыбліжэнні можна схематычна паказаць так:

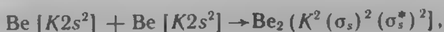
$$Li[K2s^1] + Li[K2s^1] = Li_2[K^2(\sigma_s)^2].$$

Тут адзіночныя $2s$-электроны двух атамаў Li ўтвараюць σ_s-МА, што і забяспечвае трываласць сувязі ў малекуле Li_2, а глыбокаляжачыя $1s^2$-электроны практычна не ўдзельнічаюць ва ўтварэнні хімічнай сувязі (табл. 23.2).

Табл. 23.2 уяўляе сабой дастаткова грубую мадэль, яна не ўлічвае, што невялікая частка электроннага воблака ($\sim$ 0,02 зараду электрона) займае таксама звязваючую σ_{2p}-МА. Утвораныя σ_s- і π_y-арбіталі часткова перакрываюцца адна адной і пры гэтым некалькі ўмацоўваюць сувязь. У гэтым перакрыванні ўдзельнічае частка электроннага воблака, эквівалентная $\sim$ 0,2 зараду электрона.

Як відаць з прыведзенага прыкладу, нават у найбольш простай малекуле Li_2 будова МА з'яўляецца дастаткова складанай. Сведчаннем гэтага служыць наступны факт. Эксперыментальна знойдзеная міжатамная адлегласць R у малекуле Li_2 роўна 0,267 нм. Калі ж разлічыць гэту адлегласць, мяркуючы, што існуе толькі σ_s-сувязь (г. зн. без удзелу $2p$-арбіталей і іншых узаемадзеянняў), то $R = 0,278$ нм, а пры чыстай π_y-сувязі $R = 0,200$ нм, г. зн. нават невялікі ўдзел $2p$-арбіталі ў фарміраванні хімічнай сувязі спрыяе ўмацаванню малекулы.

Разгледзім будову невядомай, але, магчыма, пры пэўных умовах існуючай малекулы Be_2. Калі дапусціць размеркаванне электронаў па МА без выкарыстання вакантных p-арбіталей (гл. табл. 23.2), то працэс фарміравання электроннай абалонкі малекулы можна запісаць наступным чынам:



$$Be[K2s^2] + Be[K2s^2] \rightarrow Be_2(K^2(\sigma_s)^2(\sigma_s^*)^2),$$

Табл. 23.2. **Энергетычныя дыяграмы МА двухатамных малекул элементаў II перыяду**

МА		Li_2	Be_2	B_2	C_2	N_2	O_2	F_2	Ne_2
Разрыхляючыя	σ^*	x	x	x	x	x	x	x	↑↓ x
»	π^*	y z	y z	y z	y z	y z	↑ y ↑ z	↑↓ y ↑↓ z	↑↓ y ↑↓ z
Звязваючыя	σ	x	x	x	x	↑↓ x	↑↓ π_y ↑↓ π_z	↑↓ π_y ↑↓ π_z	↑↓ π_y ↑↓ π_z
»	π	y z	y z	↑ y ↑ z	↑↓ y ↑↓ z	↑↓ y ↑↓ z	↑↓ σ_x	↑↓ σ_x	↑↓ σ_x
Разрыхляючыя	σ^*	s	↑↓ s	↑↓ s	↑↓ s	↑↓ s	↑↓ s	↑↓ s	↑↓ s
Звязваючыя	σ	↑↓ s	↑↓ s	↑↓ s	↑↓ s	↑↓ s	↑↓ s	↑↓ s	↑↓ s
Пс		1	0	1	2	3	2	1	0
$R \cdot 10^{10}$, м		2,67	—	1,59	1,31	1,10	1,21	1,42	—
$E_{св}$, кДж		107	<60	261	600	941	494	155	—

а размеркаванне электронаў па энергетычных узроўнях прыведзена ў табл. 23.2. Гэта азначае, што такая малекула, маючая дзве двухэлектронныя — звязваючую і разрыхляючую — арбіталі, існаваць не павінна. Аднак наяўнасць свабодных p-арбіталей робіць магчымым частковае іх выкарыстанне за кошт узбуджэння $2s^2p^0 \rightarrow 2s^1p^1$. Згодна з разлікам, пры такім узбуджэнні магчымы пераход прыблізна 0,8 часткі электроннага воблака (зараду) на π-падузровень, што магло б у невялікай ступені стабілізаваць малекулу Be_2 падобна таму, як гэта мае месца ў малекуле Li_2.

Пры ўзаемадзеянні атамы бору ўтвараюць устойлівыя двухатамныя малекулы

$$2(B) = (B_2), \qquad \Delta H^0 = -260 \text{ кДж},$$

працэс фарміравання электронных абалонак якіх можна паказаць наступным чынам:

$$B[K2s^2p^1] + B[K2s^2p^1] \rightarrow B_2[K^2(\sigma_s)^2(\sigma_s^*)^2\pi_y\pi_z].$$

З энергетычнай дыяграмы малекулы B_2 (гл. табл. 23.2) вынікае, што няспараныя электроны двух атамаў бору павінны заняць па аднаму (правіла Хунда) дзве звязваючыя π_y- і π_z-арбіталі. Астатнія 4 электроны засяляюць σ_s-звязваючыя і σ_s^*-разрыхляючыя арбіталі і не ўносяць уклад у энергію хімічнай сувязі малекулы. Наяўнасць двух няспараных электронаў у малекуле B_2 патрабуе з'яўлення нескампенсаванага магнітнага моманту і звязанага з гэтым парамагнетызму. Трэба падкрэсліць, што дослед пацвярджае парамагнітнасць малекул B_2, а значыцца, і правільнасць прыведзенай вышэй электроннай структуры.

Атамы наступнага за борам вугляроду ўтвараюць пры высокіх тэмпературах вялікае сямейства малекул гомазлучэнняў, найпрасцейшая з якіх — двухатамная C_2:

$$2(C) = (C_2), \qquad \Delta H^0 = -600 \text{ кДж}.$$

Працэс утварэння электроннай абалонкі малекулы з атамных запісваецца наступным чынам:

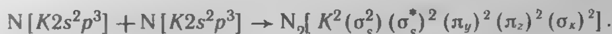
$$C\,[K2s^2p^2] + C\,[K2s^2p^2] \rightarrow C_2\,[K^2\,(\sigma_s)^2\,(\sigma_s^*)^2\,(\pi_y)^2\,(\pi_z)^2].$$

З энергетычнай дыяграмы малекулы C_2 (гл. табл. 23.2) вынікае, што сувязь паміж атамамі забяспечваюць дзве двухэлектронныя π_y- і π_z-арбіталі.

Найбольш трывалай малекулай з'яўляецца N_2:

$$2(N) = (N_2), \qquad \Delta H^0 = -941 \text{ кДж}.$$

Працэс фарміравання электронных абалонак малекул азоту:



$$N\,[K2s^2p^3] + N\,[K2s^2p^3] \rightarrow N_2[\,K^2\,(\sigma_s^2)\,(\sigma_s^*)^2\,(\pi_y)^2\,(\pi_z)^2\,(\sigma_x)^2].$$

У гэтай малекуле σ_s- і σ_s^*-арбіталі кампенсуюць адна адну, а π_y-, π_z- і σ_x-арбіталі з'яўляюцца звязваючымі. Парадак сувязі роўны тром. Менавіта гэта і забяспечвае малекуле высокую трываласць.

Кісларод утварае ўжо менш трывалую малекулу:

$$2(O) = (O_2), \qquad \Delta H^0 = -494 \text{ кДж}.$$

Прычына гэтага выразна відаць у канфігурацыі малекулы (гл. табл. 23.2):

$$O[\,K2s^2p^4] + O[\,K2s^2p^4] \rightarrow O_2[\,K^2(\sigma_s)^2(\sigma_s^*)^2(\sigma_x)^2(\pi_y)^2(\pi_z)^2(\pi_y^*)^1(\pi_z^*)^1].$$

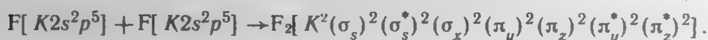
Тут σ_s- і σ_s^*-арбіталі ўзаемна кампенсуюць адна адну.

Звязваючая арбіталь σ_x дае найбольшы выйгрыш энергіі (184 кДж). Разрыхляючыя аднаэлектронныя арбіталі π_y^* і π_z^* часткова кампенсуюць дзве двухэлектронныя звязваючыя арбіталі π_y і π_z, так што энергія гэтых сувязей складае каля 310 кДж.

Яшчэ меншая трываласць хімічнай сувязі ў малекуле F_2:

$$2(F) = (F_2), \qquad \Delta H^0 = -155 \text{ кДж},$$

што таксама звязана з асаблівасцю электроннай канфігурацыі гэтай малекулы:



$$F[K2s^2p^5] + F[K2s^2p^5] \rightarrow F_2[K^2(\sigma_s)^2(\sigma_s^*)^2(\sigma_x)^2(\pi_y)^2(\pi_z)^2(\pi_y^*)^2(\pi_z^*)^2].$$

Тут дзве двухэлектронныя арбіталі σ_s і σ_s^*, а таксама π_y-, π_z-, π_y^*- і π_z^*-арбіталі ўзаемна кампенсуюцца, у выніку чаго сувязь ажыццяўляецца толькі за кошт адной звязваючай σ_x-арбіталі (Пс = 1).

Малекулы Ne_2 не існуе, паколькі ў ёй лікі звязваючых і разрыхляючых электронаў аднолькавыя.

У заключэнне трэба даць дадатковае тлумачэнне да табл. 23.2. Можна зазначыць, што на прыведзеных энергетычных дыяграмах на мяжы паміж азотам і кіслародам змяняецца ўзаемнае размяшчэнне ўзроўняў σ_x- і $\pi_{y,z}$-арбіталей. У радзе Li — N у двухатамных малекулах гэтых злучэнняў больш трывалымі (больш глыбокаляжачымі на дыяграмах рыс. 23.3.2) з'яўляюцца сувязі, што ўтвораны π_y- і π_z-арбіталямі. Пры запаўненні электронамі падузроўняў разрыхляючых π_y^*- і π_z^*-арбіталей (O_2, F_2) апошнія ўзбуджальна дзейнічаюць на звязваючыя π_y- і π_z-арбіталі, робячы іх менш энергетычна выгаднымі ў параўнанні з узроўнем σ_x-арбіталі.

Глава 24. МАЛЕКУЛЯРНЫЯ АРБІТАЛІ Ў МАЛЕКУЛАХ ГЕТЭРАЗЛУЧЭННЯЎ

Моманты дыполяў сувязей. МА ў двух- і шмататамных малекулах з палярнымі сувязямі. Будова малекул гідрыдаў. Будова малекулы дыбарану. Тэтраэдрычная пяціатамная малекула метану. Пірамідальная чатырохатамная малекула аміяку. Вугалковая трохатамная малекула вады. Двухатамная малекула фтарыду вадароду.

24.1. МОМАНТЫ ДЫПОЛЯЎ СУВЯЗЕЙ

У малекулах гомазлучэнняў (напрыклад, у H_2, Li_2, Cl_2) зарады атамных ядзер аднолькавыя і ў дачыненні да іх малекулярныя арбіталі строга сіметрычныя. Насупраць, у малекулах гетэразлучэнняў зарады ядзер розныя, і яны па-рознаму прыцягваюць арбітальныя электроны. У выніку малекулярныя арбіталі зрушаны ў напрамку ядра, якое мае большы дадатны зарад, і малекула набывае ўласцівасць *палярнасці* (ператвараецца ў *дыполь*). Такое раздзяленне зарадаў па даўжыні малекулы абумоўлена значэннем электрычнага моманту дыполя μ, які роўны здабытку зараду полюса дыполя q на адлегласць паміж цэнтрамі цяжару дадатнага і адмоўнага зарадаў r:

$$\mu = qr. \qquad (24.1)$$

Пры гэтым r звычайна выражаюць у метрах, q — у кулонах (Кл), а μ — у Кл · м. Паколькі адзінкавы зарад роўны $1{,}6 \cdot 10^{-19}$ Кл, адлегласць паміж полюсамі дыполя $r \sim 10^{-10}$ м, то момант дыполя мае парадак 10^{-29} Кл · м.

Момант дыполя — вектар, напрамак якога для кожных двух хімічна звязаных атамаў у злучэнні супадае з лініяй, што праходзіць праз іх ядры. Наяўнасць у малекулы моманту дыполя часта адпавядае ўмацаванню сувязі, паколькі з'яўляецца дадатковая энергія электрастатычнага прыцяжэння рознаіменна зараджаных частак малекулы. У табл. 24.1 прыведзены даныя, з якіх відаць сімбатнасць змены значэнняў μ і энергіі сувязі ў палярных малекулах галагенавадародаў. Аднак гэта заканамернасць неабавязковая, паколькі эфект перакрывання атамных арбіталей знаходзіцца ў складанай залежнасці ад велічыні μ. Напрыклад, у малапалярнай малекуле CO ($\mu = 0{,}03 \times \times 10^{-29}$ Кл · м) энергія сувязі роўна 1071 кДж, а ў больш

Табл. 24.1. **Моманты дыполя і энергіі сувязей у малекулах галагенавадародаў**

Малекула	$\mu\cdot 10^{29}$, Кл·м	Энергія сувязі, кДж
HF	0,640	565
HCl	0,347	427
HBr	0,263	364
HI	0,127	293

палярнай малекуле CS ($\mu = 0{,}67 \cdot 10^{-29}$ Кл·м) энергія сувязі значна меншая — 736 кДж.

У больш складаных малекулах момант дыполя атрымліваюць падсумоўваннем momантаў дыполяў асобных сувязей (вектараў) з улікам іх прасторавага размяшчэння.

Згодна з метадам МА, у прыбліжэнні ЛКАА ў двухатамнай малекуле ZY ядры атамаў Z і Y з'яўляюцца цэнтрамі звязваючай малекулярнай арбіталі:

$$\psi_{ZY} = C(\psi_Z + \lambda\psi_Y), \tag{24.2}$$

дзе λ — каэфіцыент, які звязаны з палярнасцю сувязі ў малекуле і характарызуе адрозненне ўкладу кожнай АА ў МА; C — нарміруючы множнік. Калі выкарыстаць спосаб вызначэння нарміруючага множніка C, прыменены пры апісанні МА ў малекулярным іоне H_2^+ (гл. главу 23), то для шчыльнасці электроннага воблака $\rho = \psi_{ZY}^2$ у любым пункце каляядзернай прасторы малекулы ZY атрымаем выраз

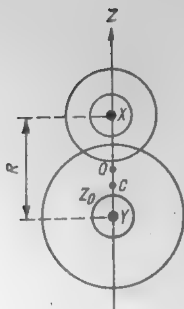
$$\rho = \psi_{ZY}^2 = \frac{(\psi_Z + \lambda\psi_Y)^2}{1 + \lambda^2 + 2\lambda S}. \tag{24.3}$$

Тут S — інтэграл перакрывання, роўны $\int \psi_Z\psi_Y dV$.

Калі $\mu = 0$, г. зн. сувязь строга кавалентная (напрыклад, у малекулах H_2, O_2), то $\lambda = 1$ і ўраўненне (24.2) ператвараецца ў (24.3). У малекулах жа гетэразлучэнняў сувязі палярныя ($\mu > 0$), і гэтаму адпавядае істотнае адхіленне значэння λ ад адзінкі. Калі дапусціць, што $\lambda \gg 1$, і $S = 0$, то электронная МА сканцэнтруецца ў асноўным каля атама Y. Гэта адпавядае амаль поўнаму пераходу сувязевай МА да атама Y і ў крайнім выпадку ўтварэнню двух іонаў Z^+ і Y^-, звязаных паміж сабой *іоннай сувяззю*, г. зн. толькі сілай электрастатычнага ўзаемадзеяння.

Са сказанага вынікае, што велічыня λ — важная характарыстыка МА гетэразлучэнняў. Менавіта таму неабходна колькасная ўзаемасувязь λ з момантам дыполя μ, велічыня якога можа быць атрымана эксперыментальна. Уявім сабе малекулу ZY у выглядзе схемы (рыс. 24.1.1). Няхай лінія хімічнай сувязі супадае з воссю x. У якасці пачатку каардынат выбярам пункт O, роўнааддалены ад ядзер Z і Y (OZ = OY); адлегласць паміж Z і Y прымем за R. Калі пункт O з'яўляецца цэнтрам цяжару дадатных зарадаў ядзер, а пункт C — адмоўных, то адрэзак OC уяўляе сабой даўжыню дыполя r, які можна знайсці з суадносін

$$r = \int x\rho dV, \tag{24.4}$$



Рыс. 24.1.1. Схема малекулы гетэразлучэння XY.

дзе ρ — шчыльнасць электроннага зараду МА ў кожным пункце аб'ёму V малекулы; x — каардыната на лініі сувязі, уздоўж якой і павінен размяшчацца цэнтр цяжару зараду МА.

Пасля падстаноўкі ўраўнення (24.3) у (24.4) атрымаем

$$r=\int x\frac{(\psi_Z+\lambda\psi_Y)^2}{1+\lambda^2+2\lambda S}dV=$$

$$=\frac{\int x\psi_Z^2 dV}{1+\lambda^2+2\lambda S}+\frac{\lambda^2\int x\psi_Y^2 dV}{1+\lambda^2+2\lambda S}+\frac{2S\int x\psi_Z\psi_Y dV}{1+\lambda^2+2\lambda S}. \qquad (24.5)$$

У гэтым ураўненні члены $\int x\psi_Z^2 dV$ і $\int x\psi_Y^2 dV$ уяўляюць сабой каардынаты цэнтраў электроннай шчыльнасці Z- і Y-атамных арбіталей. Калі адсутнічае эфект гібрыдызацыі арбіталей, што ўскладняе карціну, то цэнтры гэтых АА павінны супадаць з каардынатамі ядзер атамаў Z і Y, г. зн.

$$\int x\psi_Z^2 dV=-\frac{R}{2}, \qquad (24.6)$$

$$\int x\psi_Y^2 dV=\frac{R}{2}. \qquad (24.7)$$

Трэцяе складаемае ўраўнення (24.5) утрымлівае член $\int x\psi_Z\psi_Y dV$, які мала адрозніваецца ад нуля, паколькі здабытак $\psi_Z\psi_Y$ павінен адрознівацца ад нуля толькі ў вобласці перакрывання атамных арбіталей Z і Y, г. зн. там, дзе $x\to 0$. Улічваючы гэта, ■ таксама пасля падстаноўкі ўраўненняў (24.6) і (24.7) у (24.5) атрымаем

$$r=\frac{(\lambda^2-1)R}{2(1+\lambda^2+2\lambda S)}. \qquad (24.8)$$

І нарэшце, падставіўшы (24.8) у (24.1), знаходзім выраз для моманту дыполя малекулы

$$\mu=\frac{(\lambda^2-1)qR}{2(1+\lambda^2+2\lambda S)}, \qquad (24.9)$$

у якім колькасна звязваюцца эксперыментальна вызначаемая велічыня μ з характарыстыкай λ, важнай для разлікаў па метадзе МА ЛКАА.

Уяўленні аб момантах дыполяў шырока выкарыстоўваюцца ў хіміі. Яны неабходны пры высвятленні тыпу хімічнай сувязі, геаметрычнай будовы малекул, для выяў-

лення донарна-акцэптарнага ўзаемадзеяння. Даныя па момантах дыполя дазволілі зрабіць канчатковую выснову аб вугалковай будове малекул H_2O, H_2S, SO_2; аб пірамідальнай будове малекул NH_3, $SbCl_3$; аб характары і ступені асацыяцыі малекул у растворах і г. д.

Моманты дыполяў (24.9) падзяляюцца на *малекулярныя* і *сувязевыя*. У гетэразлучэннях моманты дыполяў асобных сувязей заўжды большыя за нуль, аднак калі малекулы з трох і болей атамаў прасторава сіметрычныя, іх μ могуць быць роўныя нулю. Напрыклад, у малекуле BCl_3 малекулярны $\mu=0$, таму што ўсе тры сувязі ў ёй роўныя па даўжыні, размешчаны ў адной плоскасці і маюць аднолькавыя вуглы паміж напрамкамі сувязей. Насупраць, малекула NH_3 мае $\mu=0{,}486\cdot10^{-29}$, паколькі атам азоту ў ёй размешчаны ў вяршыні піраміды; лінейная малекула CO_2 мае $\mu=0$.

24.2. БУДОВА МАЛЕКУЛ ГІДРЫДАЎ

Разгледзім з пазіцый МА ЛКАА асаблівасці будовы малекул гетэразлучэнняў газападобных гідрыдаў элементаў II перыяду. Газападобны гідрыд літыю LiH утвараецца з двухатамных малекул гомазлучэнняў эндатэрмічна:

$$(Li_2)+(H_2)=2(LiH), \qquad \Delta H^0=69{,}5 \text{ кДж.}$$

Гэта сведчыць аб тым, што сума энергій сувязі ў зыходных малекулах Li_2 і H_2 большая, чым у выніковым прадукце — малекулах LiH. Выкарыстаўшы вядомыя даныя для атамізацыі Li_2 і H_2, знаходзім, што энергія сувязі ў малекуле LiH роўна 234 кДж, а паўсума сувязей Li_2 і H_2 роўна 265 кДж. Атам літыю мае арбіталі $2s$, $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$, з якіх толькі $2s$-арбіталь заселена адным электронам. Атам вадароду мае аднаэлектронную $1s$-арбіталь. Адсюль магчыма ўтварэнне наступных звязваючых і разрыхляючых арбіталей:

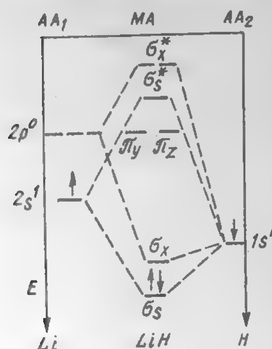
а) перакрыванне $1s$-арбіталі атама вадароду і $2s$-арбіталі атама літыю

$$\begin{aligned}\psi_{\sigma_s}&=C_1[\psi_{2s}+\lambda_1\psi_{1s}],\\ \psi^*_{\sigma_s}&=C_2[\psi_{2s}-\lambda_2\psi_{1s}];\end{aligned} \qquad (24.10)$$

б) перакрыванне $1s$-арбіталі атама вадароду і $2p_x$-арбіталі атама літыю

$$\begin{aligned}\psi_{\sigma_s}&=C_3[\psi_{2p_x}+\lambda_3\psi_{1s}],\\ \psi_{\sigma_s^*}&=C_4[\psi_{2p_x}-\lambda\psi_{1s}];\end{aligned} \qquad (24.11)$$

в) $2p_z$ і $2p_y$-арбіталі атама літыю не перакрываюцца $1s$-арбіталлю атама вадароду. Энергетычная дыяграма малекулы LiH паказана на рыс. 24.2.1.



Рыс. 24.2.1. Энергетычная дыяграма малекулы LiH.

Паколькі ў варыянце (24.10) атамы H і Li маюць на сваіх s-арбіталях па аднаму электрону, а ўтвораная σ_s-МА можа мець два электроны, то абодва электроны ў адпаведнасці з умовай імкнення сістэмы да мінімуму энергіі павінны заняць найніжэйшую, сувязевую МА, якая і забяспечвае значную частку энергіі сувязі ў малекуле LiH.

У выпадку (24.11) $2p_x$-арбіталь атама Li і $1s$-арбіталь атама H (гл. рыс. 24.2.1) могуць утвараць звязваючую σ_s- і разрыхляючую σ_s^*-МА. У выніку блізкасці ўзроўняў σ_x і σ_s невялікая частка электроннага воблака ($0{,}26e^-$) пераходзіць на σ_x-падузровень. У сувязі з малым патэнцыялам іанізацыі атам Li ў малекуле LiH нясе на сабе лішкавы дадатны зарад, а атам H — лішкавы адмоўны зарад. Калі спіны $2p_x$-арбіталі літыю і $1s$-арбіталі вадароду паралельныя, то пры іх узаемадзеянні адзін электрон пераходзіць на разрыхляючую σ_s^*-МА, і малекула LiH не ўтвараецца. Як відаць з рыс. 24.2.1, $2p_z$- і $2p_y$-арбіталі атама Li не перакрываюцца з $1s$-арбіталлю атама вадароду.

Такім чынам, у малекуле LiH за кошт пераходу электронаў на σ_s- і σ_x-арбіталі ўтвараецца трывалая хімічная сувязь, што патрабуе для разрыву затраты 234 кДж. З-за зрушэння МА ў бок атама вадароду ўзнікае дыполь ($\mu = 1{,}96 \cdot 10^{-29}$ Кл · м). Згодна з разлікамі, у гэтай малекуле мае месца размеркаванне зарадаў $Li^{0,8+}H^{0,8-}$.

Гэта азначае, што сувязь у малекуле LiH на 80 % носіць палярны, блізкі да іоннага характар. Адмоўна зараджаны іон вадароду H^- мае дзве арбіталі, у адной з якіх радыус 0,053 нм, а ў другой — 0,187 нм, а міжʼядзерная адлегласць у малекуле LiH роўна 0,160 нм.

Аналагічна пабудаваны двухатамныя малекулы з адзінкавай сувяззю ў розных элементаў перыядычнай сі-

стэмы. Да гэтага тыпу трэба аднесці малекулы гідрыдаў шчолачных металаў, галагенавадародаў і некаторых двухатамных радыкалаў. Для некаторых двухатамных малекул такога тыпу ў табл. 24.2 прыведзены значэнні між'ядзерных адлегласцей і энергій хімічнай сувязі.

Табл. 24.2. **Характарыстыкі двухатамных малекул гетэразлучэнняў**

Малекула	Энергія сувязі, кДж	r, нм
LiH	234	0,60
NaH	197	0,189
KH	180	0,224
RbH	163	0,237
CsH	176	0,249
OH	425	0,097
CH	335	0,112
NH	356	0,104
FH	561	0,092

Наступны элемент другога перыяду — берылій утварае з вадародам гідрыд BeH_2 — эндатэрмічнае, нетрывалае крышталічнае рэчыва, якое неабарачальна раскладаецца пры 100 °C:

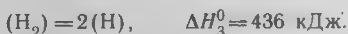
$$[Be] + (H_2) = [BeH_2], \qquad \Delta H^0 = 126 \text{ кДж}.$$

Энергія сублімацыі BeH_2 невядома, але па аналогіі з галагенідамі берылію можа быць ацэнена прыкладна ў 170 кДж, адсюль

$$[Be] + (H_2) = (BeH_2), \qquad \Delta H_1^0 = 126 + 170 = 296 \text{ кДж}.$$

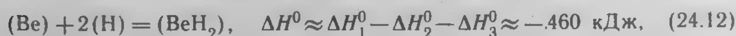
Энергія атамізацыі берылію і вадароду вядома з табліц:

$$[Be] = (Be), \qquad \Delta H_2^0 = 326 \text{ кДж};$$



$$(H_2) = 2(H), \qquad \Delta H_3^0 = 436 \text{ кДж}.$$

Выкарыстаўшы закон Геса, знойдзем



$$(Be) + 2(H) = (BeH_2), \quad \Delta H^0 \approx \Delta H_1^0 - \Delta H_2^0 - \Delta H_3^0 \approx -460 \text{ кДж}, \quad (24.12)$$

тады энергія кожнай сувязі Be — H у малекуле BeH_2 будзе блізкая да 230 кДж. Па сваёй геаметрычнай структуры малекула гідрыду берылію з'яўляецца лінейнай, усе тры атамы размяшчаюцца ўздоўж прамой лініі ў паслядоўнасці HBeH.

Электронная формула атама берылію $1s^2 2s^2 p^0$, г. зн. цалкам заселены $2s$-арбіталь і тры вакантныя $2p_x$-, $2p_y$- і $2p_z$-арбіталі. З пазіцый метаду МА магчымы дзве звязваючыя арбіталі

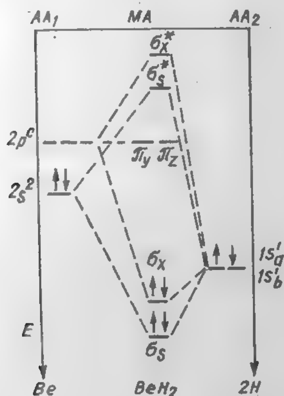
$$\psi_{\sigma_s} = C_1 \psi_{2s} + C_2 [\psi_{1s_a} + \psi_{1s_b}],$$
$$\psi_{\sigma_x} = C_3 \psi_{2p_x} + C_4 [\psi_{1s_a} - \psi_{1s_b}] \qquad (24.13)$$

і дзве разрыхляючыя

$$\psi_{\sigma_s^*} = C_5 \psi_{2s} - C_6 [\psi_{1s_a} - \psi_{1s_b}],$$
$$\psi_{\sigma_x^*} = C_7 \psi_{2p_x} - C_8 [\psi_{1s_a} - \psi_{1s_b}]. \qquad (24.14)$$

У гэтых выразах індэксы a і b адносяцца да двух розных атамаў вадароду ў малекуле BeH_2.

Прыведзеныя выразы для ψ_{MA} у малекуле BeH_2 некалькі адрозніваюцца ад ψ_{MA} у малекуле LiH і патрабуюць тлумачэння. З рыс. 24.2.2 відаць, што дзве звязваючыя σ_s- і σ_x-арбіталі засяляюцца дзвюма парамі электронаў, а разрыхляючыя арбіталі σ_s^* і σ_x^* застаюцца вакантнымі, што і забяспечвае малекуле BeH_2 дастаткова высокія значэнні энергіі сувязі (24.12). Узроўні π_z- і π_y-МА не змяняюцца ў параўнанні з $2p_z$- і $2p_y$-АА і таму ўдзелу ў сувязі не прымаюць.

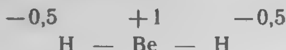


Рыс. 24.2.2. Энергетычная дыяграма МА малекулы BeH_2.

Разлік нарміровачных каэфіцыентаў C_i ва ўраўненнях (24.13) і (24.14) складаны, хаця прынцыповы падыход да яго той самы, што і ў выпадку найпрасцейшай малекулы H_2^+. Не прыводзячы гэтых разлікаў, запішам канчатковыя вынікі:

$$\psi_{\sigma_s} = 0{,}548\, \psi_{2s} + 0{,}592 [\psi_{1s_a} + \psi_{1s_b}],$$
$$\psi_{\sigma_x} = 0{,}447\, \psi_{2p_z} + 0{,}632 [\psi_{1s_a} - \psi_{1s_b}].$$

Шчыльнасць зараду электроннага воблака ў малекуле BeH_2 размяркоўваецца па сувязевых МА наступным чынам: σ_s-арбіталь — на Be даводзіцца 30 %, на 2H — 70 %; σ_x-арбіталь — адпаведна 20 і 80 % зараду. Выкарыстаўшы прыведзеныя даныя, можна разлічыць размеркаванне зарадаў у малекуле BeH_2:

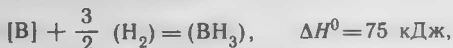


$$\overset{-0,5}{H} — \overset{+1}{Be} — \overset{-0,5}{H}$$

Гэта азначае, што кожная з сувязей палярная і мае вялікі момант дыполя, аднак абодва сувязевыя дыполі роўныя паміж сабой і прасторава накіраваны ў розныя бакі. Таму сумарны момант дыполя малекулы роўны нулю. Паколькі ў гэтай малекуле ў наяўнасці толькі чатыры электроны, усе яны засяляюць звязваючыя арбіталі, а разрыхляючыя і нязвязваючыя застаюцца незанятымі. Такі недахоп электронаў прыводзіць да зніжэння сумарнай энергіі сувязі.

24.3. БУДОВА МАЛЕКУЛЫ ДЫБАРАНУ

Пяройдзем да разгляду МА ў малекуле BH_3. Гэта злучэнне, як і газападобныя гідрыды LiH і BeH_2, утвараецца з простых рэчываў эндатэрмічна:



$$[B] + \frac{3}{2}(H_2) = (BH_3), \qquad \Delta H^0 = 75 \text{ кДж},$$

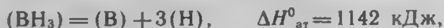
але дзве малекулы BH_3 экзатэрмічна ўзаемадзейнічаюць паміж сабой, утвараючы дымерныя малекулы дыбарану:

$$2(BH_3) = (B_2H_6), \qquad \Delta H^0 = -117 \text{ кДж}.$$

Працэс дымерызацыі стабілізуе малекулы B_2H_6, робіць іх тэрмічна больш устойлівымі:

$$[B] + {}^3/_2\,(H_2) = {}^1/_2\,(B_2H_6), \qquad \Delta H^0 = 16,5 \text{ кДж}.$$

Сумарная энергія сувязей у малекуле BH_3 можа быць знойдзена з ураўнення рэакцыі атамізацыі



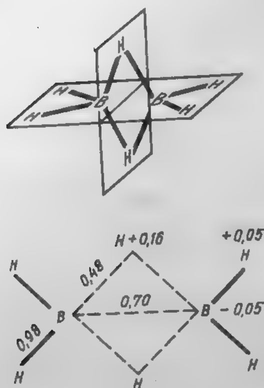
$$(BH_3) = (B) + 3(H), \qquad \Delta H^0_{ат} = 1142 \text{ кДж},$$

адкуль сярэдняя энергія кожнай сувязі B — H роўная $1142 : 3 = 381$ кДж.

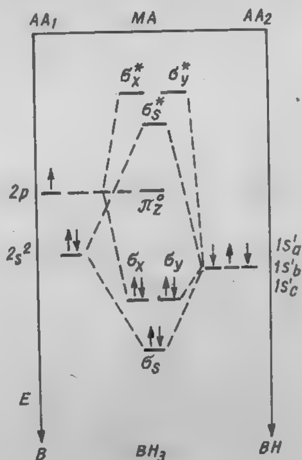
Калі ў малекуле BH_3 атамы вадароду замяніць на атамы фтору, на знешніх арбіталях якіх размяшчаюцца па сем электронаў ($2s^2p^5$), то ўтвараецца значна больш трывалая малекула BF_3. У ёй, акрамя σ-МА, удзельнічае так-

сама звязваючая π-МА за кошт выкарыстання p-электронаў трох атамаў фтору. Агульны лік электронаў знешняга слоя ў малекуле BF_3 роўны 24. Гэта аптымальнае значэнне, яму адпавядае трываласць сувязі 644 кДж. Адсюль большая тэрмічная трываласць BF_3, які не раскладаецца нават пры тэмпературы парадку 2000 °С. Больш устойлівая ў параўнанні з BH_3 малекула B_2H_6 утрымлівае менш электронаў, чым гэта патрабуецца для ўтварэння трывалых сувязей. Крайнія атамы вадароду ў ёй звязаны з атамамі бору звычайнымі двухэлектроннымі сувязямі, а два мосцікавыя атамы вадароду звязаны з двума атамамі бору толькі дзвюма парамі электронаў замест чатырох, г. зн. кожная з дзвюх пар электронаў належыць адначасова тром атамам (BHB), утвараючы адзіную трохцэнтравую арбіталь. Фрагменты BH_4 у такой малекуле маюць не плоскую, а некалькі скажоную тэтраэдрычную структуру (рыс. 24.3.1). У гэтай дымернай малекуле электронамі запоўнена толькі звязваючая МА, на незвязваючай МА электронаў няма. Такая трохцэнтравая сувязь В—Н—В, што ўтвараецца ў выніку перакрывання дзвюх sp^3-арбіталей атамаў бору і адной s-арбіталі атама вадароду, энергетычна больш выгадная, чым двухцэнтравыя сувязі В—Н.

У атама бору ёсць два $2s$- і адзін $2p$-электроны. У атамах вадароду па аднаму $1s$-электрону. За кошт $2s$, $2p_x$,



Рыс. 24.3.1. Структура малекулы дыбарану B_2H_6.



Рыс. 24.3.2. Энергетычная дыяграма МА манамернай малекулы BH_3.

$2p_y$ і $2p_z$-арбіталей атама бору і $1s$-арбіталі трох атамаў вадароду пры іх збліжэнні і ўтвараюцца МА ў малекуле BH_3. На рыс. 24.3.2 паказана, што ў працэсе такога збліжэння $2s$-арбіталь атама бору перакрываецца з $1s$-арбіталямі трох атамаў вадароду (H_a, H_b і H_c), утвараючы адну σ_s- і адну σ_s^*-МА:

$$\psi_{\sigma_s}=C_1\psi_{2s}+C_2[\psi_{1s_a}+\psi_{1s_b}+\psi_{1s_c}],$$

$$\psi_{\sigma_s^*}=C_3\psi_{2s}-C_4[\psi_{1s_a}+\psi_{1s_b}+\psi_{1s_c}].$$

У працэсе збліжэння $1s$-арбіталі трох атамаў вадароду перакрываюцца $2p_x$- і $2p_y$-арбіталямі атама бору. Характарыстыка гэтых МА з пазіцый хвалевых ψ-функцый можа быць запісана так:

$$\psi_{\sigma_x}=C_5\psi_{2p_x}+C_6[\psi_{1s_b}-\psi_{1s_c}],$$

$$\psi_{\sigma_x^*}=C_7\psi_{2p_x}-C_8[\psi_{1s_b}-\psi_{1s_c}],$$

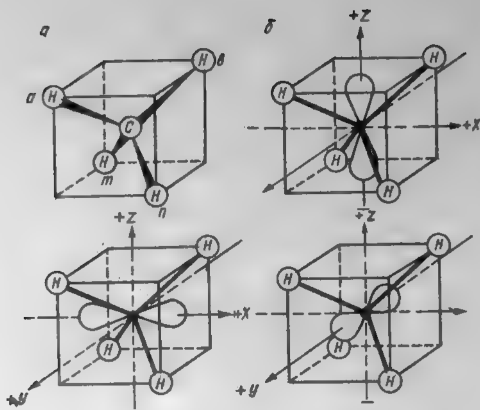
$$\psi_{\sigma_y}=C_9\psi_{2p_y}+C_{10}[\psi_{1s_a}-\psi_{1s_b}-\psi_{1s_c}],$$

$$\psi_{\sigma_y^*}=C_{11}\psi_{2p_y}-C_{12}[\psi_{1s_a}-\psi_{1s_b}-\psi_{1s_c}].$$

Такім чынам, у малекуле BH_3 маюцца тры звязваючыя і тры разрыхляючыя σ-МА, якія заселены шасцю электронамі на звязваючых σ-арбіталях і яшчэ застаецца вакантнай нязвязваючая π_z-арбіталь. Дзякуючы гэтаму разрыхляючыя σ^*-арбіталі застаюцца свабоднымі, што забяспечвае дастаткова высокую трываласць сувязей, кожная з якіх роўна 389 кДж.

24.4. ТЭТРАЭДРЫЧНАЯ МАЛЕКУЛА МЕТАНУ

Наступным прадстаўнікам вадародных злучэнняў элементаў II перыяду з'яўляецца метан CH_4, структура якога паказана на рыс. 24.4.1. Як пацвярджае структурны аналіз, малекулы метану прасторава сіметрычныя, яны маюць форму правільнага тэтраэдра, у цэнтры якога знаходзіцца атам вугляроду, а ў вяршынях — атамы вадароду. Геаметрычна фігура тэтраэдра атрымліваецца як элемент куба, калі процілеглыя вяршыні яго злучыць прамымі лініямі (рыс. 24.4.1, *а*). Ядро атама вугляроду ў цэнтры куба (тэтраэдра) прымем за пачатак прамавугольных каардынат, каардынатныя восі пры гэтым правядзём перпендыкулярна граням куба. Такая сістэма каардынат дазваляе разгледзець асаблівасці перакрывання атамных



Рыс. 24.4.1. Схема збліжэння чатырох атамаў вадароду з атамам вугляроду пры ўтварэнні малекулы CH_4.

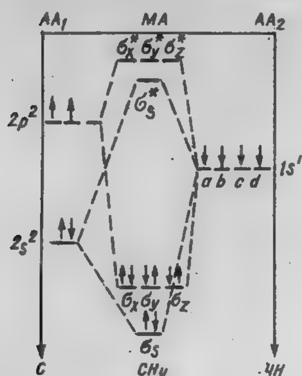
і ўтварэння малекулярных арбіталей. Атам вугляроду мае на знешнім электронным слоі $2s$- і $2p$-арбіталі, на якіх размешчаны чатыры электроны. Усе гэтыя арбіталі павінны быць выкарыстаны для пабудовы МА CH_4. Атамныя $1s$-арбіталі чатырох атамаў вадароду будуць перакрывацца з $2s$- і $2p$-АА вугляроду. Перакрыванне з $2s$-арбіталлю прыводзіць да ўзнікнення σ-МА, у выніку чаго атрымліваюцца звязваючая і разрыхляючая арбіталі:

$$
\begin{array}{c|l}
[C+4H] & \psi_{\sigma_s} = C_1\psi_{2s} + C_2[\psi_{1s_a} + \psi_{1s_b} + \psi_{1s_m} + \psi_{1s_n}], \\
2s+1s & \psi_{\sigma_s^*} = C_3\psi_{2s} - C_4[\psi_{1s_a} + \psi_{1s_b} + \psi_{1s_m} + \psi_{1s_n}].
\end{array}
$$

Перакрыванне $2p_x$-, $2p_y$- і $2p_z$-арбіталей атама вугляроду з $1s$-арбіталямі чатырох атамаў вадароду (рыс. 24.4.1, *б, в, г*) прыводзіць да ўтварэння звязваючых і разрыхляючых σ-МА:

$$
\begin{array}{c|l}
 & \psi_{\sigma_x} = C_5\psi_{2p_x} + C_6[\psi_{1s_a} + \psi_{1s_b} + \psi_{1s_m} + \psi_{1s_n}], \\
2p_x+1s & \psi_{\sigma_x^*} = C_7\psi_{2p_x} - C_8[\psi_{1s_a} + \psi_{1s_b} + \psi_{1s_m} + \psi_{1s_n}], \\
 & \psi_{\sigma_y} = C_9\psi_{2p_y} + C_{10}[\psi_{1s_a} + \psi_{1s_b} + \psi_{1s_m} + \psi_{1s_n}], \\
C+4H \quad 2p_y+1s & \psi_{\sigma_y^*} = C_{11}\psi_{2p_y} - C_{12}[\psi_{1s_a} + \psi_{1s_b} + \psi_{1s_m} + \psi_{1s_n}], \\
2p_z+1s & \psi_{\sigma_z} = C_{13}\psi_{2p_z} + C_{14}[\psi_{1s_a} + \psi_{1s_b} + \psi_{1s_m} + \psi_{1s_n}], \\
 & \psi_{\sigma_z^*} = C_{15}\psi_{2p_z} + C_{16}[\psi_{1s_a} + \psi_{1s_b} + \psi_{1s_m} + \psi_{1s_n}].
\end{array}
$$

Такім чынам, у малекуле CH_4 могуць быць чатыры звязваючыя і чатыры разрыхляючыя МА. Агульны лік электронаў, якія прымаюць удзел ва ўтварэнні сувязей у малекуле, роўны васьмі (чатыры ў атама вугляроду і чатыры ад атамаў вадароду). Згодна з умовай імкнення сістэмы да мінімуму энергіі, пры ўтварэнні МА электроны павінны засяліць (рыс. 24.4.2) спачатку самыя глыбокія, г. зн. звязваючыя, МА, так што разрыхляючыя МА застаюцца свабоднымі. Наяўнасць чатырох звязваючых МА забяспечвае высокую энергію сувязей C—H, роўную 415,5 кДж, што вызначае дастаткова высокую тэрмічную ўстойлівасць малекулы:



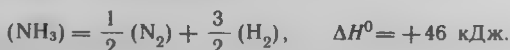
Рыс. 24.4.2. Энергетычная дыяграма МА малекулы CH_4.

$$(CH_4) = [C] + 2(H_2), \qquad \Delta H^0 = 75{,}3 \text{ кДж}.$$

З-за высокай прасторавай сіметрыі малекулы CH_4 сумарны момант яе дыполя роўны нулю, што ў сваю чаргу вызначае слабае ўзаемадзеянне паміж малекуламі CH_4 і высокую лятучасць ($t_{кіп} = -161{,}6$ °C) гэтага злучэння.

24.5. ПІРАМІДАЛЬНАЯ ЧАТЫРОХАТАМНАЯ МАЛЕКУЛА АМІЯКУ

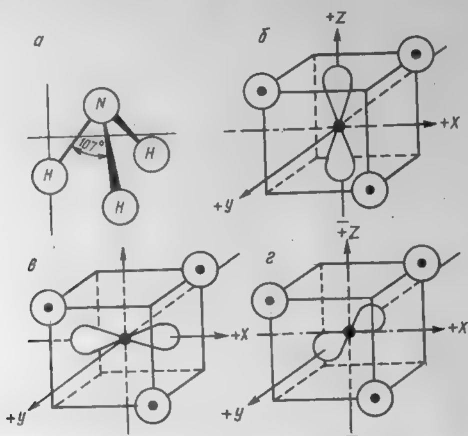
Пяройдзем да апісання малекул, якія маюць форму трыганальнай пірамідзы. Прыкладам іх можа служыць малекула NH_3. Атам азоту ў знешнім электронным слоі мае пяць электронаў ($2s^2p^3$). Далучыўшы тры атамы вадароду, ён дапаўняе сваю электронную абалонку да васьмі электронаў. Гэта аптымальны лік, які характарызуе гранічнае засяленне электронамі ўсіх сувязевых арбіталей. Дослед паказвае, што NH_3 — устойлівае злучэнне, якое раскладаецца эндатэрмічна:



$$(NH_3) = \frac{1}{2}(N_2) + \frac{3}{2}(H_2), \qquad \Delta H^0 = +46 \text{ кДж}.$$

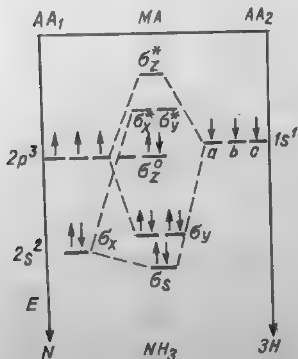
Энергія сувязі N—H у малекуле аміяку роўна 391 кДж. Для апісання МА ў малекуле NH_3 выкарыстаем раней

разгледжаную мадэль тэтраэдра, у якой адна з чатырох вяршынь застаецца незанятай. На рыс. 24.5.1, *а* — *г* прыведзена структура малекулы NH_3, стрэлкамі паказаны напрамкі перамяшчэння атамаў вадароду пры іх збліжэнні з атамам азоту. Пры гэтым 1*s*-арбіталі атамаў



Рыс. 24.5.1. Схема збліжэння трох атамаў вадароду з атамам азоту пры ўтварэнні малекулы NH_3.

вадароду перакрываюцца з 2*s*- і 2*p*-арбіталямі атама азоту, утвараючы малекулярныя σ-арбіталі. Усяго ў малекуле NH_3 у валентным электронным слоі знаходзіцца восем электронаў (чатыры пары), тры з гэтых электронных пар засяляюць тры звязваючыя σ-МА (рыс. 24.5.2) так, што ўтвараюцца тры раўнацэнныя сувязі з трыма атамамі вадароду. Калі б ва ўтварэнні σ-МА ўдзельнічалі толькі 2*p*-арбіталі атама азоту, то валентныя вуглы H—N—H былі б роўныя 90°. Аднак у гэтым працэсе часткова ўдзельнічае і 2*s*-арбіталь атама азоту, таму экспе-



Рыс. 24.5.2. Энергетычная дыяграма МА малекулы NH_3.

рыментальна вызначаныя валентныя вуглы ў малекуле NH_3 роўныя 107°, г. зн. блізкія да адпаведных вуглоў у строга тэтраэдрычных малекулах (напрыклад, у CH_4 вуглы роўныя 109°28′). Асноўная ж частка $2s$-арбіталі атама азоту пераходзіць на σ-МА, што прасторава размяшчаецца ў малекуле NH_3 па другі бок ад атамаў вадароду і забяспечвае высокі момант дыполя малекулы.

Акрамя пірамідальнай структуры для малекулы аміяку прынцыпова магчыма таксама плоскатрохвугольная структура (падобна BF_3). Аднак пірамідальная структура энергетычна выгадней за плоскатрохвугольную на 25 кДж. Такі невялікі энергетычны бар'ер паміж пірамідальнай і плоскай структурамі адказны за асаблівасць малекул аміяку — *структурную інверсію.* Сэнс яе заключаецца ў здольнасці атама азоту ў ходзе вагальных перамяшчэнняў праскокваць плоскасць асновы пірамід, г. зн. у здольнасці малекулы аміяку выварочвацца навыварат. У працэсе такой інверсіі выпраменьваецца энергія ў выглядзе ваганняў строга акрэсленай частаты ($\nu = 2{,}387 \cdot 10^{-10}$ $с^{-1}$), якая выкарыстоўваецца для вельмі дакладнага вымярэння часу. Малекул, падобных аміяку, з будовай трыганальнай піраміды, вядома даволі многа. У якасці прыкладу можна прывесці роднасныя аміяку фасфін PH_3 і арсін AsH_3 (табл. 24.3).

Табл. 24.3. **Характарыстыкі будовы малекул гідрыдаў элементаў V групы**

Малекула	Вугал паміж сувязямі, град	Сярэдняя энергія адной сувязі, кДж/моль	Момант дыполя $\mu \cdot 10^{29}$, Кл·м	Міжатамная адлегласць Э—Н, нм
NH_3	107	391	0,490	0,101
PH_3	94	322	0,183	0,142
AsH_3	92	247	0,050	0,152

З табліцы відаць, што пры перамяшчэнні ў VA падгрупе зверху ўніз валентны вугал Н—Э—Н становіцца ўсё меншым і набліжаецца да 90°. У той жа паслядоўнасці на парадак змяншаецца і момант дыполя, што можна растлумачыць наяўнасцю ў малекуле NH_3 σ_z-арбіталі, якая размяшчаецца па другі бок ад атамаў вадароду і тым самым абумоўлівае павышанае значэнне моманту дыполя.

У малекуле PH_3 атам фосфару ў адрозненне ад атама азоту мае дазволеную $3d$-арбіталь, на якую пры ўзбуджэнні пераходзіць лішкавая частка электроннага воблака

атама фосфару. Энергія такога ўзбуджэння дастаткова вялікая і ў сукупнасці з іншымі фактарамі змяншае энергію сувязі ў малекуле PH_3 (322 кДж). Пры гэтым у тры разы змяншаецца і момант дыполя PH_3 з-за адсутнасці гібрыднай арбіталі, аналагічнай той, якая мае месца ў малекуле NH_3. Валентны вугал H—P—H таксама становіцца меншым, паколькі пры ўтварэнні МА у PH_3 роля $3s$-арбіталі атама фосфару зніжаецца. Аналагічныя разважанні можна выкарыстаць і ў адносінах малекулы PH_3, але тут наяўнасць цалкам засеЛенай $3d$-арбіталі атама As змяншае трываласць сувязі.

24.6. ВУГАЛКОВАЯ ТРОХАТАМНАЯ МАЛЕКУЛА ВАДЫ

Наступным за азотам у II перыядзе з'яўляецца кісларод ($2s^2p^4$), які экзатэрмічна ўтварае з вадародам распаўсюджанае ў прыродзе злучэнне — ваду:

$$(H_2)+{}^1/_2(O_2)=\{H_2O\},\qquad \Delta H^0_{298}=-286\ \text{кДж}.$$

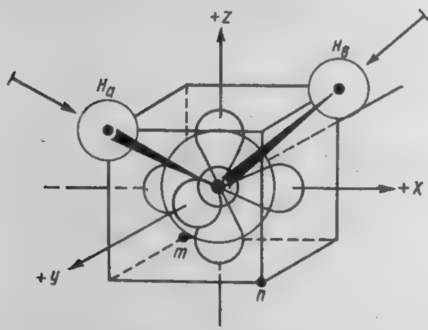
Прыняўшы энергію атамізацыі H_2 і O_2 роўнай 436 і 498 кДж адпаведна, а цеплату выпарэння вады роўнай 44 кДж, знойдзем сумарную энергію сувязей у газападобных малекулах H_2O:

$$(H_2O)=2(H)+(O),\qquad \Delta H^0_{298}=927\ \text{кДж}.$$

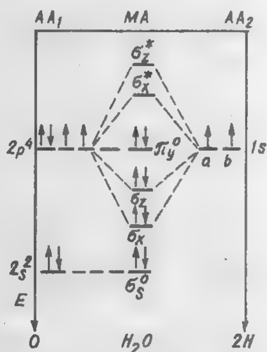
Адсюль сярэдняя энергія кожнай сувязі складае 463,5 кДж. Эксперыментальна было даказана, што малекулы вады маюць вугалковую будову. Вугал паміж напрамкамі сувязей 104,3° блізкі да тэтраэдрычнага (109° 28′) і далёкі ад прамога. Больш таго, у крышталях лёду вугал паміж сувязямі практычна не адрозніваецца ад тэтраэдрычнага. Значыць, для знаходжання МА малекулы вады без вялікай памылкі можна карыстацца схемай, прыведзенай на рыс. 24.6.1. Тут каардынатныя восі праведзены праз цэнтр куба перпендыкулярна да яго граней. Размеры куба выбраны так, што адлегласць ад цэнтра да любой з яго вяршынь роўная даўжыні сувязі ў малекуле H_2O. Размесцім у цэнтры куба (у пачатку каардынат) атам кіслароду, а ў дзвюх процілеглых яго вяршынях — атамы вадароду H_a і H_b. Адзначым дадатныя і адмоўныя напрамкі каардынатных восей знакамі (+) і (—). Як і ў раней разгледжаных прыкладах, будзем лічыць, што $1s$-арбіталі вадароду могуць перакрывацца з $2s$-, $2p_x$-, $2p_y$- і $2p_z$-арбіталямі атама кіслароду, утвараючы σ- і σ*-МА. У адпаведнасці з гэтым напішам хвалевыя функцыі МА:

$$
O + 2H \left|
\begin{array}{lll}
2s + 1s, & \psi_{\sigma_s^0} = C_1\psi_{2s} & \text{нязваваючая,} \\
2p_x + 1s, & \psi_{\sigma_x} = C_2\psi_{2p_x} + C_3(\psi_{1s_a} + \psi_{1s_b}) & \text{звязваючая,} \\
2p_x + 1s, & \psi_{\sigma_x^*} = C_4\psi_{2p_x} - C_5(\psi_{1s_a} + \psi_{1s_b}) & \text{разрыхляючая,} \\
2p_y + 1s, & \psi_{\pi_y^0} = C_6\psi_{2p_y} & \text{нязвязваючая,} \\
2p_z + 1s, & \psi_{\sigma_z} = C_7\psi_{2p_z} + C_8(\psi_{1s_a} + \psi_{1s_b}) & \text{звязваючая,} \\
2p_z + 1s, & \psi_{\sigma_z^*} = C_9\psi_{2p_z} - C_{10}(\psi_{1s_a} + \psi_{1s_b}) & \text{разрыхляючая.}
\end{array}
\right.
$$

Энергетычная дыяграма МА H_2O прыведзена на рыс. 24.6.2. Як і ў раней разгледжаных прыкладах, у малекуле H_2O мае месца толькі σ-МА, паколькі ў атамах вадароду няма p-арбіталей.



Рыс. 24.6.1. Схема зблiжэння двух атамаў вадароду з атамам кiслароду пры ўтварэннi малекулы H_2O.



Рыс. 24.6.2. Энергетычная дыяграма МА малекулы H_2O.

Аналiзуючы прыведзеныя вышэй ураўненнi, бачым, што на два далучаныя атамы вадароду прыходзiцца па дзве звязваючыя, нязвязваючыя i разрыхляючыя МА. Калi б для ўтварэння хiмiчных сувязей у малекуле H_2O выкарыстоўвалiся, напрыклад, толькi $2p_x$- i $2p_z$-АА кiслароду, то вугал памiж напрамкамi сувязi быў бы роўны 90°. Аднак ва ўтварэннi МА ўдзельнiчаюць таксама $2s$- i $2p_y$-АА кiслароду. За кошт гэтага ўкладу геаметрыя малекулы змяняецца, i вугал памiж сувязямi становiцца роўным 104,3°. $2s$- i $2p_y$-арбiталi кiслароду, што засталiся часткова нявыкарыстанымi, утвараюць дзве МА, накiраваныя ў m i n вяршынi куба (гл. рыс. 24.6.1). У вынiку гэтага электроннае воблака малекулы H_2O часткова аказваецца зрушаным у напрамку атама кiслароду. Гэтаму

ж садзейнічае і вялікая роднасць да электрона ў кіслароды (2,33 эВ). Усе пералічаныя фактары вызначаюць наяўнасць у малекулы вады вялікай палярнасці ($\mu = 0{,}613 \times \times 10^{-29}$ Кл·м).

У сувязі з наяўнасцю вялікага дыпольнага моманту і за кошт дзвюх гібрыдных МА малекулы вады могуць злучацца паміж сабой (выкарыстоўваючы вадародныя сувязі), а таксама далучацца да іонаў і малекул іншых злучэнняў, утвараючы гідратаваныя іоны і крышталегідраты. Гэта здольнасць малекул вады з'яўляецца вызначальнай пры тлумачэнні эфекту электралітычнай дысацыяцыі.

24.7. ДВУХАТАМНАЯ МАЛЕКУЛА ФТАРЫДУ ВАДАРОДУ

Узаемадзеянне газападобных фтору і вадароду экзатэрмічнае, працякае з выбухам:

$$\frac{1}{2}(H_2) + \frac{1}{2}(F_2) = (HF), \qquad \Delta H^0 = -268 \text{ кДж}.$$

Тэмпература фторыставадароднага полымя пры пэўных умовах можа дасягаць звыш 5000 °С. З улікам цяплот атамізацыі малекулярных H_2 (436 кДж) і F_2 (159 кДж) цеплавы эфект атамізацыі HF атрымліваецца роўным

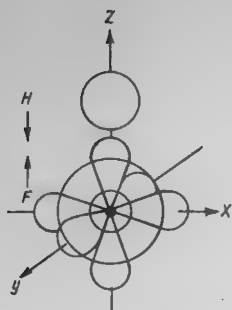
$$(HF) = (H) + (F), \qquad \Delta H^0_{\text{ат}} = 965 \text{ кДж}.$$

Гэта значэнне і з'яўляецца энергіяй хімічнай сувязі 1 моль HF.

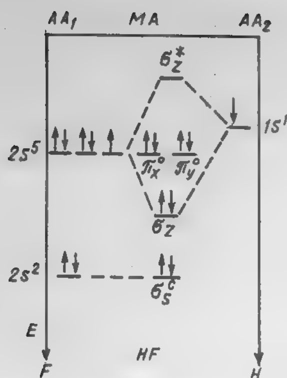
Пры збліжэнні атамаў вадароду ($1s$) і фтору ($2s^2p^5$) перакрыванне іх арбіталей схематычна паказана на рыс. 24.7.1. Са схемы відаць, што $1s$-арбіталей вадароду можа перакрывацца толькі з $2s$- і $2p_z$-арбіталямі атама фтору. Зыходзячы з гэтага, саставім магчымыя хвалевыя функцыі МА:

F+H	$2s + 1s$,	$\psi_{\sigma_s^0} = C_1\psi_{2s}$	нязвязваючая,
		$\psi_{\pi_y^0} = C_2\psi_{2p_y}$	» ,
		$\psi_{\pi_x^0} = C_3\psi_{2p_x}$	» ,
	$2p_z + 1s$,	$\psi_{\sigma_z} = C_4\psi_{2p_z} + C_5\psi_{1s}$	звязваючая,
	$2p_z + 1s$,	$\psi_{\sigma^*} = C_6\psi_{2p_z} - C_7\psi_{1s}$	разрыхляючая.

Арбіталі фтору $2p_x$ і $2p_y$ перакрывацца з $1s$-арбіталямі атама вадароду не могуць, таму што $2s$-арбіталь фтору



Рыс. 24.7.1. Схема збліжэння атамаў вадароду і фтору пры ўтварэнні малекулы HF.



Рыс. 24.7.2. Энергетычная дыяграма МА малекулы HF.

заселена двума электронамі, яе ўдзел у σ-МА нязвязваючы.

Энергетычная дыяграма МА малекулы HF прыведзена на рыс. 24.7.2. З яе відаць, што асноўны ўклад у звязваючую σ-МА дае $2p_z$-арбіталь атама фтору.

Вялікае значэнне роднасці атама фтору да электрона (3,62 эВ) абумоўлівае зрушэнне электроннага воблака малекулы ў бок фтору. У выніку гэтага адбываецца размеркаванне зарадаў H^+F^- і ўтвараецца дыполь, момант якога роўны $0{,}606 \cdot 10^{-29}$ Кл · м. Уласцівасці розных галагенавадародаў супастаўлены ў табл. 26.3.

Прыведзеныя ў табл. 26.3 тэмпературы кіпення і цеплаты выпарэння вадкіх галагенавадародаў сведчаць аб тым, што найменшая тэндэнцыя да асацыяцыі мае месца ў хларыду вадароду. Энергія сувязі ў радзе HF—HI змяншаецца, што вызвана рэзкім узрастаннем ліку электронаў у атамаў галагенаў у радзе F—I, а таксама змяншэннем адрознення ў энергіі ўзроўняў і падузроўняў па меры

Табл. 24.4. **Характарыстыкі галагенавадародаў**

Малекула	Тэмпература кіпення, °C	Цеплата выпарэння, кДж	Энергія сувязі, кДж	Міжатамная адлегласць, нм	Момант дыполя $\mu \cdot 10^{29}$, Кл·м
HF	+19,6	21	265	0,092	0,606
HCl	−85	16	431	0,128	0,360
HBr	−67	18	364	0,141	0,263
HI	−35	20	297	0,162	0,140

павелічэння ліку электронных слаёў. У выніку гэтага зніжаецца ступень перакрывання арбіталей вадароду і галагенаў і ўзрастае міжатамная адлегласць. У сувязі са змяншэннем тэндэнцыі да раздзялення зарадаў і павелічэннем міжатамных адлегласцей моманты дыполяў галагенавадародаў у той жа паслядоўнасці істотна змяншаюцца.

Такім чынам, на прыкладах малекул пераважна вадародзістых злучэнняў элементаў II перыяду коратка выкладзены змест тэорыі МА ў прыбліжэнні ЛКАА, прапанаваный Р. Малікенам. У наш час гэту тэорыю лічаць лепшым спосабам трактоўкі хімічнай сувязі, хаця па нагляднасці яна ўступае тэорыі ВС, асновы якой закладзены ў рабоце Гейтлера і Лондана.

Глава 25. МЕТАДЫ АПТЫЧНАЙ СПЕКТРАСКАПІІ

Малекулярныя спектры. Вагальныя спектры паглынання. Вярчальныя спектры. Методыка прымянення атамных эмісійных спектраў (спектральны аналіз). Аналітычнае выкарыстанне электронных спектраў паглынання. Прымяненне інфрачырвоных спектраў і спектраў камбінацыйнага рассеяння.

25.1. МАЛЕКУЛЯРНЫЯ СПЕКТРЫ

У выніку электронных пераходаў паміж адпаведнымі энергетычнымі ўзроўнямі пры паглынанні або выпрамяньванні пэўнага кванта выпрамяньвання паяўляюцца спектры.

Малекулярная спектраскапія вывучае спектральны састаў выпрамяньвання, што атрымліваецца пры паглынанні, вылучэнні або рассеянні электрамагнітнага выпрамяньвання рэчывам. Ва ўсіх выпадках малекулярны спектр з'яўляецца вынікам квантавых пераходаў паміж рознымі энергетычнымі станамі малекул і ўтрымлівае інфармацыю аб іх будове.

Эмісійная спектраскапія, знайшоўшая шырокае прымяненне ў атамнай спектраскапіі, для вывучэння малекул выкарыстоўваецца радзей. Эмісійныя спектры ўзнікаюць шляхам узбуджэння электронаў у атамах або малекулах пры перадачы ім лішкавай энергіі звонку і далейшым вяртанні іх у асноўны стан з вылучэннем квантаў энергіі ў выглядзе выпрамяньвання строга акрэсленых частот. Для пераводу рэчыва ва ўзбуджаны стан нярэдка выка-

рыстоўваюць полымя гарэлкі, дугавы або іскравы разрад. Аднак пры гэтым многія хімічныя сувязі ў малекулах разрываюцца, і назіраемы эмісійны спектр уяўляе сабой спектр прадуктаў дысацыяцыі — радыкалаў, атамаў і іонаў. У той жа час менавіта гэта робіць метад эмісійнай спектраскапіі адным з плённых эксперыментальных прыёмаў для вывучэння радыкалаў, якія іграюць рашаючую ролю ў працяканні многіх ланцуговых рэакцый. Эмісійныя спектры выкарыстоўваюцца і для вывучэння электронных абалонак атамаў, уласцівасцей асяроддзя, утворанага сукупнасцю атамаў, атрымання некаторых звестак аб стане ядзер атамаў, і таксама для мэт якаснага і колькаснага спектральнага аналізу.

Пры паглынанні святла малекулы рэчыва ўдзельнічаюць у трох тыпах узбуджэння, або пераходаў,— электронных, вагальных і вярчальных. Калі звязваючы (або нязвязваючы) электрон у малекуле пад уздзеяннем выпраменьвання пераходзіць з асноўнага стану на незанятую малекулярную арбіталь з больш высокай энергіяй, то гэты пераход характарызуецца зменай электроннага стану малекулы. Электронным пераходам адпавядаюць аднosна высокія энергіі і частоты (ад 209 да 627 кДж/моль). Для такога ўзбуджэння электронаў неабходна выпраменьванне ў бачнай і ультрафіялетавай частках спектра.

Атамы, што ўтвараюць хімічныя злучэнні, знаходзяцца ў бесперапынным вагальным руху, які характарызуецца акрэсленымі напрамкамі, частотамі і амплітудамі зрушэнняў ядзер з раўнаважнага становішча.

Абсарбцыйная спектраскапія заснавана на здольнасці рэчыва да выбарчага паглынання. Каб вызначыць, якія менавіта кванты паглынаюцца рэчывам і якая велічыня іх паглынання, праз рэчыва прапускаюць электрамагнітнае выпраменьванне ад крыніцы бесперапыннага выпраменьвання, а потым, прайшоўшы паток, раскладваюць у спектральным прыборы па даўжынях хваль і даследуюць спектральны састаў. Аналагічна вывучаюць рассеянае рэчывам выпраменьванне. Спектры паглынання выкарыстоўваюцца для даследавання будовы хімічных злучэнняў, вывучэння міжмалекулярных узаемадзеянняў, хімічнай раўнавагі і кінетыкі хімічных рэакцый, якаснага і колькаснага аналізу прыродных і сінтэтычных рэчываў, многакампанентных сумесей, кантролю ступені ачысткі, ідэнтыфікацыі індывідуальных злучэнняў.

Згодна з квантавай тэорыяй, змяненне энергіі малеку-

лы пры паглынанні (або выпраменьванні) вызначаецца формулай

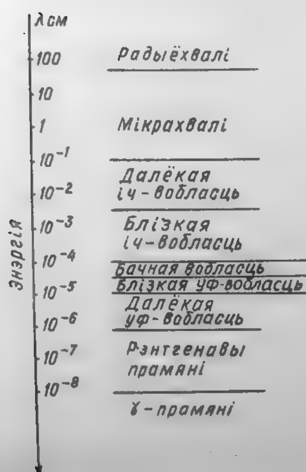
$$E' - E'' = h\nu = \frac{hc}{\lambda} = hc\bar{\nu}, \qquad (25.1)$$

дзе E' — энергія малекулы верхняга стану; E'' — энергія малекулы ў ніжнім (напрыклад, асноўным) стане; h — пастаянная Планка; ν — частата; c — скорасць распаўсюджання электрамагнітнага выпраменьвання ў вакууме (скорасць святла); λ — даўжыня хвалі, г. зн. шлях, які праходзіць хваля за час поўнага перыяду ваганняў; $\bar{\nu}$ — хвалевы лік, вызначаемы лікам даўжынь хваль, што ўкладваюцца на адрэзку адзінкавай даўжыні ($1/\lambda$, $см^{-1}$, $м^{-1}$).

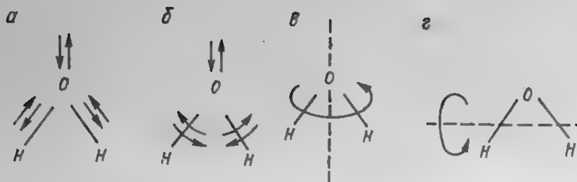
Увесь спектр электрамагнітнага выпраменьвання ахоплівае шырокі дыяпазон частот ад доўгіх радыёхваль да жорсткага γ-выпраменьвання (рыс. 25.1.1). Малекулярная спектраскапія выкарыстоўваецца параўнальна невялікай яго часткай.

У залежнасці ад таго, у якой вобласці размяшчаецца спектр, яго называюць *ультрафіялетавым, бачным, інфрачырвоным* (ІЧ) або *мікрахвалевым*. Спектры ў першых трох абласцях называюць *аптычнымі*. Іх аб'ядноўваюць агульныя і эксперыментальныя метады атрымання.

Ваганні атамаў у злучэннях могуць быць валентныя і дэфармацыйныя. Валентным ваганням адпавядаюць змяненні даўжынь сувязей (рыс. 25.1.2). Дэфармацыйныя ваганні адбываюцца перпендыкулярна сувязям са змяненнем валентных вуглоў, пры гэтым даўжыня сувязей не мяняецца.



Рыс. 25.1.1. Даўжыні хваль, што характарызуюць розныя тыпы электрамагнітных ваганняў.



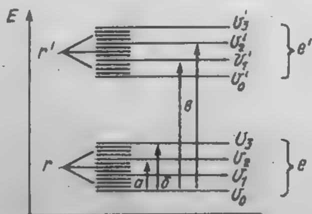
Рыс. 25.1.2. Валентныя *(а)* і дэфармацыйныя *(б)* ваганні, а таксама вярчальны рух *(в, г)* малекулы H_2O.

Пры ваганнях захоўваецца становішча цэнтра мас малекулы, што выключае яе паступальны рух, і не адбываецца вярчальны рух.

Пры супадзенні частот вагальнага руху атамаў у малекулах і электрамагнітных ваганняў знешняй крыніцы выпраменьвання назіраецца *рэзанансное паглынанне энергіі*, у выніку якога малекула з ніжняга (асноўнага) вагальнага ўзроўню пераходзіць на адзін з узбуджаных узроўняў. *Вагальным пераходам* адпавядаюць меншыя энергіі і частоты ў параўнанні з электроннымі, таму для пераводу малекулы ва ўзбуджаны вагальны стан неабходна выпраменьванне ў больш даўгахвалевай, інфрачырвонай, вобласці спектра.

Акрамя ваганняў малекулы могуць прымаць удзел у вярчальным руху (у вадкасцях і тым больш у цвёрдых целах вярчальны рух затарможаны і выступае ў выглядзе вібрацый, г. зн. маятнікавых рухаў). *Вярчальныя пераходы* маюць месца пры паглынанні яшчэ меншых энергій, чым гэта характэрна для вагальных пераходаў. У чыстым выглядзе яны назіраюцца толькі ў мікрахвалевай і радыёчастотнай абласцях спектра.

Суадносіны велічынь энергіі электронных, вагальных і вярчальных пераходаў схематычна паказаны на рыс. 25.1.3. З рысунка відаць, што электронным пераходам *b* спадарожнічаюць вагальныя і вярчальныя пераходы, а вагальным — вярчальныя. Таму ў электронных спектрах



Рыс. 25.1.3. Энергетычныя станы ў найпрасцейшай двухатамнай малекуле:
е — асноўны, е' — узбуджаныя электронныя станы малекулы; v_i — асноўныя, v_i' — узбуджаныя вагальныя ўзроўні малекулы; r_i — асноўныя, r_i' — узбуджаныя вярчальныя ўзроўні малекулы; а — чыста вярчальны пераход у межах асноўных электроннага і вагальнага станаў; б — вагальна-вярчальныя пераходы; в — электронныя пераходы.

часта назіраецца вагальна-вярчальная тонкая структура, а ў вагальных — вярчальная.

Пры апісанні спектраў звычайна выкарыстоўваюць прыбліжэнне Борна — Апенгеймера. Згодна з ім, поўную энергію сістэмы $E_{поўн}$ можна разглядаць як суму трох незалежных састаўляючых:

$$E_{поўн} = E_{эл} + E_{ваг} + E_{вярч}. \qquad (25.2)$$

Гэта азначае, што, напрыклад, пры змяненні энергіі ваганняў ядзер у малекуле электронная энергія сістэмы застаецца нязменнай. Ураўненне (25.2) з улікам (25.1) прыме выгляд

$$\bar{\nu} = \frac{E_{поўн}}{hc} = \frac{E_{эл}}{hc} + \frac{E_{ваг}}{hc} + \frac{E_{вярч}}{hc}$$

або

$$T = T_{эл} + G(v) + F(j). \qquad (25.3)$$

У выразе (25.3) кожны член называецца *тэрмам*, г. зн. $T_{эл}$, $G(v)$ і $F(j)$ — адпаведна электронны, вагальны і вярчальны тэрмы.

У межах разгледжанага дапушчэння хвалевую функцыю малекулярнага стану (25.3) уяўляюць як здабытак трох незалежных хвалевых функцый:

$$\Psi = \psi_{эл}\psi_{ваг}\psi_{вярч}.$$

Энергія E вагальна-вярчальных узроўняў двухатамных малекул разлічваецца з ураўнення Шрэдзінгера

$$H\psi = E\psi,$$

у якое ўводзяць патэнцыяльную энергію малекулы як функцыю ад між'ядзернай адлегласці. Для прыблізнага апісання крывой патэнцыяльнай энергіі выкарыстоўваюць функцыю Морзе

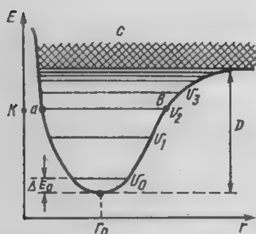
$$E(r) = D[1 - \exp(-a\{r - r_0\})]^2, \qquad (25.4)$$

дзе r_0 і r — раўнаважная і нераўнаважная адлегласць паміж ядрамі атамаў у малекуле; D — энергія дысацыяцыі двухатамнай малекулы; a — некаторая пастаянная, якая характарызуе прыроду малекулы.

Калі функцыю Морзе (25.4) нанесці на графік залежнасці $E = f(r)$, то атрымаем крывую патэнцыяльнай энергіі (рыс. 25.1.4). Гарызантальныя лініі на графіку адпавядаюць дазволеным вагальным узроўням энергіі, што абазначаюцца вагальным квантавым лікам v_i; v_0 адпавядае самаму нізкаму па энергіі ўзроўню асноўнага стану.

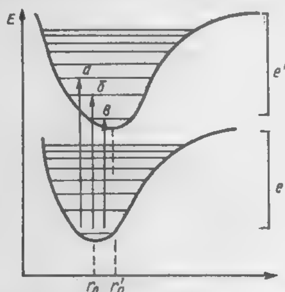
Розніца паміж v_0 і мінімумам крывой уяўляе сабой «нулявую энергію» ΔE_0, роўную палове вагальнага кванта.

Пры пэўным узбуджэнні малекула пераходзіць на ўзровень v_2, што можна інтэрпрэтаваць як ваганні з мінімальнай *ka* і максімальнай *kb* адлегласцямі паміж ядрамі. У цэлым уся крывая патэнцыяльнай энергіі, якая характарызуе розныя вагальныя станы v_i двухатамнай малекулы, адносіцца да аднаго з электронных станаў (дапусцім, да асноўнага *e*). У гэтым выпадку першаму ўзбуджанаму электроннаму стану *e'* будзе адпавядаць другая, больш высока ляжачая крывая Морзе (рыс. 25.1.5).



Рыс. 25.1.4. Залежнасць патэнцыяльнай энергіі *E* двухатамнай малекулы ад міжʼядзернай адлегласці *r*:

ΔE_0 — энергія нулявых ваганняў; *c* — узровень энергіі дысацыяцыі, які характарызуе пачатак суцэльнага спектра.



Рыс. 25.1.5. Крывыя патэнцыяльнай энергіі для асноўнага *e* і ўзбуджанага *e'* электронных станаў двухатамнай малекулы:

r_0 — раўнаважная адлегласць паміж ядрамі малекулы ў асноўным стане; r_0' — тое ж ва ўзбуджанай малекуле; *a, б, в* — электронна-вагальныя пераходы.

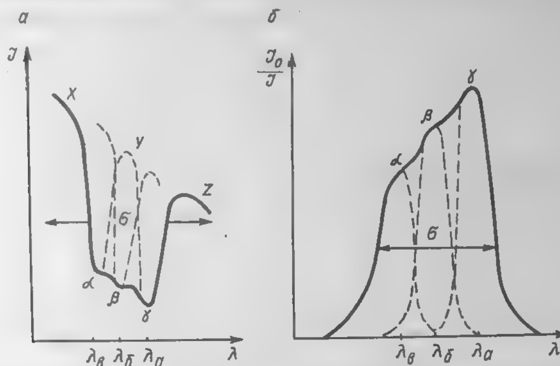
Разглядаючы пытанне аб сувязі ваганняў малекулы з электроннымі спектрамі, варта адзначыць, што электронныя пераходы ажыццяўляюцца на працягу надзвычай кароткіх прамежкаў часу (10^{-14}—10^{-15} с). За гэты час атамы ў малекуле не паспяваюць прыметна змяніць свае становішча, і таму геаметрычная канфігурацыя ўзбуджанай малекулы, а значыць, і кінетычная энергія вагальнага руху застаюцца тымі ж, што і ў асноўным стане ў момант узаемадзеяння з фатонам. Гэта палажэнне атрымала назву *прынцыпу Франка — Кандона.*

Згодна з гэтым прынцыпам, электронныя пераходы ажыццяўляюцца пры нязменных міжʼядзерных адлегласцях, і на дыяграмах патэнцыяльнай энергіі іх паказваюць вертыкальнымі лініямі (гл. на рыс. 25.1.5 стрэлкі *a, б, в*).

Магчымымі электроннымі пераходамі з'яўляюцца пераходы з асноўнага вагальнага ўзроўню v_0 асноўнага электроннага стану e ва ўзбуджаны электронны стан e' на вагальныя ўзроўні v'_0, v'_1, v'_2:

$$
\begin{aligned}
ev_0 &\to e'v'_0 \quad \text{пры} \quad \lambda_a; \\
ev_0 &\to e'v'_1 \quad \text{пры} \quad \lambda_б; \qquad (25.5) \\
ev_0 &\to e'v'_2 \quad \text{пры} \quad \lambda_в.
\end{aligned}
$$

Гэта азначае, што ў бесперапынным спектры святла, што праходзіць праз рэчыва, павінен з'явіцца пік рэзананснага паглынання (рыс. 25.1.6), які адпавядае электроннаму пераходу $e \to e'$ і мае тонкую вагальную структуру α, β, γ, звязаную з пераходамі (25.5). Пры гэтым пераходу λ_a, згодна з рыс. 25.1.5, адпавядае найменшая энергія ўзбуджэння E_a і па ўраўненні (25.1) найбольшая даўжыня хвалі паглынання λ_a; пераходу $\lambda_в$ адпавядае найбольшая энергія $E_в$ і найменшая даўжыня хвалі паглынання $\lambda_в$. Заўважым, што тонкая вагальная структура электронных спектраў паглынання нясе ў сабе вялікую інфармацыю аб будове малекулы.



Рыс. 25.1.6. Спектр паглынання, які адпавядае крывым патэнцыяльнай энергіі на рыс. 25.1.5 у каардынатах (*a*) $I=f(\lambda)$ і (*б*) $I_0/I=f'(\lambda)\zeta$: лінія *x*, *y*, *z* — ход інтэнсіўнасці *I* неперапыннага спектра крыніцы святла; α, β, γ — тонкая вагальная структура на піку паглынання пры λ_a, $\lambda_б$, $\lambda_в$, што адпавядае электронным пераходам *a*, *б*, ■ на рыс. 25.1.5; σ — пік паглынання, які задавальняе электроннаму пераходу $e - e'$.

Пры электронных пераходах са звязваючых малекулярных арбіталей на разрыхляючыя, г. зн. пры засяленні разрыхляючых арбіталей, шчыльнасць электроннага воблака ў вобласці звязвання змяншаецца, што адпавядае расшырэнню патэнцыяльнай крывой і павелічэнню раўнаважнай між'ядзернай адлегласці r'_0 (гл. рыс. 25.1.4).

Практычнае выкарыстанне электронных спектраў паглынання ажыццяўляецца ў інтэрвале даўжынь хваль $2{,}1 \cdot 10^{-7}$—$7{,}5 \cdot 10^{-7}$ м (бачная і бліжняя ультрафіялетавыя вобласці). Асаблівасць гэтай вобласці даўжынь хваль заключаецца ў вялікім падабенстве спектраў паглынання ў многіх розных па саставу і прыродзе злучэннях. Таму магчымасці электроннай малекулярнай спектраскапіі для ідэнтыфікацыі злучэнняў шляхам параўнання спектраў абмежаваны. У тых выпадках, калі ідэнтыфікацыя злучэнняў магчыма, для параўнання выкарыстоўваюць даныя па частотах (або даўжынях хваль λ_{max}) максімумаў паглынання, каэфіцыентах паглынання K_λ і форме палос паглынання, а таксама іншыя даныя, што пацвярджаюць ідэнтычнасць рэчыва. Тым не менш электронныя спектры паглынання з'явіліся надзвычай эфектыўным сродкам пры вырашэнні рада структурных праблем у хіміі комплексных злучэнняў, асабліва комплексных іонаў пераходных металаў.

У якасці прыкладу для некаторых нейтральных малекул, а таксама іонаў у растворах у табл. 25.1 прыведзены даўжыні хваль і каэфіцыенты паглынання, якія служаць для іх ідэнтыфікацыі.

Табл. 25.1. **Максімумы палос і каэфіцыенты паглынання некаторых неарганічных малекул і іонаў**

Злучэнне	Асяроддзе, стан	$\lambda_{max} \times 10^7$ м	K_λ	Злучэнне	Асяроддзе, стан	$\lambda_{max} \times 10^7$ м	K_λ
H_2O	Пара	1,67	1480	I_2	Пара	5,20	950
F_2	Газ	2,85	6	Cl^-	H_2O	1,81	10 000
SO_2	»	2,90	340	OH^-	»	1,87	5 000
SO_3	»	3,60	0,05	$S_2O_3^{2-}$	»	2,20	4 000
SCl_2	CCl_4	3,04	1150	NO_2^-	»	3,03	7
Cl_2	Газ	3,30	66	NO_3^-	»	1,94	8 800
PI_3	$(C_2H_5)_2O$	3,60	8800	$S_2O_8^{2-}$	»	2,54	22
Br_2	Пара	4,20	200				

Варта адзначыць, што флуарэсцэнцыя, фасфарэсцэнцыя і фотахімічныя працэсы таксама тлумачацца электроннымі пераходамі. Так, пры фотахімічных працэсах у хімічным узаемадзеянні ўдзельнічаюць малекулы ва ўзбуджаным стане, якія абумоўліваюць іх рэакцыйную здольнасць. Дзякуючы выкарыстанню электронных спектраў паглынання з'явілася магчымасць вызначаць іанізацыйныя патэнцыялы малекул, якія можна разлічыць з даў-

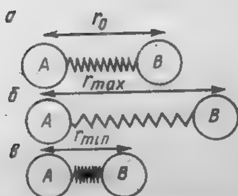
жынь хваль, неабходных для ўзнікнення эфекту фотаіанізацыі. Найбольш агульнае практычнае прымяненне спектраскапіі і ў першую чаргу электроннай — вызначэнне канцэнтрацый кампанентаў у растворах, што хімічна не ўзаемадзейнічаюць, выкарыстаўшы закон Бугера — Ламберта — Бера.

25.2. ВАГАЛЬНЫЯ СПЕКТРЫ ПАГЛЫНАННЯ

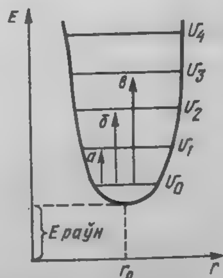
Разгледзім класічную мадэль вагальнага руху ў двухатамнай малекуле AB (рыс. 25.2.1). Згодна з гэтай мадэллю, пры адхіленні атамаў A і B ад раўнаважнага становішча на велічыню Δr узнікае сіла F, якая імкнецца вярнуць сістэму ў раўнаважны стан. Калі вяртаючая сіла прама прапарцыянальна велічыні зрушэння (але накіравана ў процілеглы бок)

$$F = -K\Delta r, \qquad (25.6)$$

то рух гэтых атамаў можна разглядаць як простае гарманічнае ваганне (малекула — гарманічны асцылятар). Каэфіцыент прапарцыянальнасці K ва ўраўненні (25.6) атрымаў назву *сілавой пастаяннай* хімічнай сувязі дадзенай малекулы. Графік залежнасці патэнцыяльнай энергіі двух атамаў, што звязаны сіламі хімічнай сувязі і ўдзельнічаюць у гарманічным ваганні, ад адлегласці паміж імі павінен уяўляць сабой парабалу (рыс. 25.2.2), сіметрычную адносна між'ядзернай адлегласці r_0. Мерай



Рыс. 25.2.1. Мадэль вагальнага руху двухатамнай малекулы:
а — раўнаважнае становішча ядзер атамаў *A* і *B*; *б* — максімальнае і *в* — мінімальнае разыходжанне атамаў у працэсе вагальнага руху.



Рыс. 25.2.2. Залежнасць патэнцыяльнай энергіі E гарманічнага асцылятара ад міжатамнай адлегласці r:
v_i — энергетычны вагальны ўзровень малекулы; *а* — пераход, якому адпавядае асноўная частата ν_1; *б* — першы абертон $\nu_2 = 2\nu_1$, *в* — другі абертон $\nu_3 = 3\nu_1$.

крывізны гэтай патэнцыяльнай крывой каля r з'яўляецца сілавая пастаянная K.

Малекулярная сістэма не можа мець бесперапынны спектр энергетычных станаў, а можа займаць толькі акрэсленыя (дыскрэтныя) квантавыя энергетычныя ўзроўні. У прыватнасці, вагальную энергію малекулы, што з'яўляецца простым гарманічным асцылятарам, у квантавай механіцы апісваюць ураўненнем

$$E_{ваг} = h\nu\left(v + \frac{1}{2}\right), \quad (25.7)$$

дзе h — пастаянная Планка; v — вагальны квантавы лік, які можа прымаць толькі дадатныя цэлалікавыя (0, 1, 2, 3,...) значэнні; ν — гарманічная частата, або вагальная пастаянная (фундаментальная вагальная частата).

Для гарманічнага асцылятара (25.7) дазволены пераходы толькі з $\Delta v = \pm 1$. Кванты вагальных пераходаў у малекулах параўнальныя з энергіяй ІЧ-выпраменьвання. Менавіта таму спектры паглынання ў ІЧ-вобласці адпавядаюць вагальным пераходам. Аднак для гэтага неабходна выкананне дадатковай умовы — змянення дыпольнага моманту малекулы пры ваганні. Гэта азначае, напрыклад, што, калі двухатамная малекула складаецца з аднолькавых атамаў і не мае дыпольнага моманту, яна не здольная да паглынання інфрачырвонага выпраменьвання.

Пры хатняй і блізкіх да яе тэмпературах большасць малекул знаходзіцца ў асноўным стане v_0, і ІЧ-выпраменьванне выклікае пераход $v_0 \rightarrow v_1$. Гэтаму пераходу адпавядаюць энергія

$$\Delta E_1 = E_1 - E_0 = h\nu_1$$

і частата ваганняў

$$\nu_1 = \frac{\Delta E_1}{h}, \quad (25.8)$$

якая атрымала назву *асноўнай частаты*. Для гарманічнага асцылятара ў спектры паглынання, згодна з правілам адбору, павінна назірацца толькі адна паласа. Аднак у спектры рэальнай двухатамнай малекулы назіраецца некалькі палос паглынання, г. зн. рэальныя малекулы не з'яўляюцца гарманічнымі асцылятарамі. Пераходы *б* і *в* ажыццяўляюцца пры падвоенай і патроенай частотах: $\nu_2 = (E_2 - E_0)/h \approx 2\nu_1$, $\nu_3 = (E_3 - E_0)/h \approx 3\nu_1$.

Залежнасць $E = f(r)$ для рэальнай малекулы апіса-

ецца не парабалай (рыс. 25.2.2), а крывымі патэнцыяльнай энергіі, як паказана на рыс. 25.1.4. Ангарманічнасць праяўляецца: 1) у «парушэнні» правіл адбору, калі могуць ажыццяўляцца пераходы з Δv, роўнай $+2$, $+3$ і г. д. (пераходы *б* і *в* на рыс. 25.2.2); іх называюць адпаведна першым, другім і г. д. абертонам; 2) у змяненні адлегласцей паміж узроўнямі (звычайна, па меры павелічэння v, яны размяшчаюцца больш шчыльна адзін да аднаго). З наяўных у рэальнай малекуле механічнай і электрычнай ангарманічнасцей толькі апошняя абумоўлівае з'яўленне абертонаў. Інтэнсіўнасць першага абертона, як правіла, на адзін парадак меншая за інтэнсіўнасць асноўнага вагання, ■ другога — на два парадкі.

Важнай характарыстыкай хімічнай сувязі ў малекулах з'яўляецца сілавая канстанта (25.6). Гэта велічыня можа быць вызначана з ураўнення

$$\Delta E_1 = h\nu_1 = \frac{h}{2\pi}\sqrt{\frac{K}{\mu}}, \qquad (25.9)$$

адкуль пасля падстаноўкі пастаянных $K = 39{,}44\mu\nu^2$. Тут K — сілавая канстанта сувязі, Н/м; ν_1 — частата асноўнага вагання, $м^{-1}$, якая вызначаецца з ІЧ-спектраў; μ — прыведзеная маса малекулы, для малекулы АВ яна роўная $m_A m_B/(m_A + m_B)$.

У табл. 25.2 прыведзены частоты асноўных ваганняў некаторых двухатамных малекул, на аснове якіх па формулах (25.9) і (25.8) у прыбліжэнні гарманічнага асцылятара былі вылічаны сілавыя канстанты. Варта адзначыць, што пры больш строгім разліку, з улікам ангарманічнасці ваганняў, значэнні сілавых канстант будуць іншымі. Напрыклад, для малекулы HCl гэта прыводзіць да велічыні $K = 5{,}157 \cdot 10^2$ Н/м.

Табл. 25.2. **Сілавыя канстанты і энергія сувязей некаторых двухатамных малекул**

Малекула	$\bar{\nu}$, $см^{-1}$	$K \cdot 10^{-2}$, Н/м	Энергія хімічнай сувязі, кДж/моль
HF	3958	8,8	568,6
HCl	2885	4,8	427,9
HBr	2559	3,8	362,9
HI	2230	2,9	294,7
CO	2143	18,7	1070,9
NO	1876	15,5	637,6

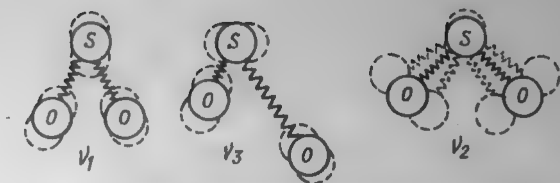
Як відаць з табліцы, сілавыя канстанты сімбатныя энергіі хімічнай сувязі, хаця прамую колькасную ўзаемазалежнасць паміж імі ўстанавіць нельга. Тым не менш сілавая канстанта мае важнае значэнне ў вучэнні аб хімічнай сувязі.

Больш складаным з'яўляецца апісанне характару ваганняў у шмататамных малекулах, для якога перш за ўсё неабходна вырашыць пытанне аб ліку вагальных ступеней свабоды малекул. Кожны атам у малекуле, узяты паасобку, можа ўдзельнічаць у руху ў трох узаемна перпендыкулярных напрамках. Гэта азначае, што n атамаў, якія ўваходзяць у склад малекулы, маюць $3n$ ступеней свабоды. З іх тры характарызуюць пастунальны рух малекулы ў цэлым. Акрамя таго, малекулы маюць тры ступені свабоды вярчэння (лінейныя малекулы — дзве). Значыцца, нелінейныя малекулы маюць $3n-6$ вагальных ступеней свабоды, а лінейныя — $3n-5$ і адпаведны лік незалежных ваганняў, якія суправаджаюцца змяненнямі даўжынь сувязей, валентных і двухгранных вуглоў. Такія незалежныя зрушэнні атамаў у малекуле, пры якіх становішча цэнтра мас не змяняецца і ўсе атамы вагаюцца ў фазе з адной і той жа частатой, атрымалі назву *нармальных ваганняў*.

Табл. 25.3. **Інфрачырвоны спектр малекулы SO_2**

ν, см$^{-1}$	Аднясенне
519	ν_2 дэфармацыйнае
606	$\nu_1-\nu_2$ рознаснае (камбінаванае)
1151	ν_1 сіметрычнае валентнае
1361	ν_2 антысіметрычнае валентнае
1871	$\nu_2+\nu_3$ камбінаванае
2305	$2\nu_1$ абертон паласы
2499	$\nu_1+\nu_3$ камбінаванае

Разгледзім для прыкладу спектр паглынання малекулы SO_2. Яна нелінейная і, згодна з правілам $3n-6$, павінна мець тры ν_i, схематычна паказаныя на рыс. 25.2.3. Нармальнае ваганне ν_1 — сіметрычнае валентнае, ν_3 — антысіметрычнае валентнае, ν_2 — дэфармацыйнае. Эксперыментальнае вывучэнне спектра паглынання SO_2 указвае на наяўнасць у спектры не трох, а сямі палос, частоты якіх прыведзены ў табл. 25.3. З'яўленне чатырох дадатко-



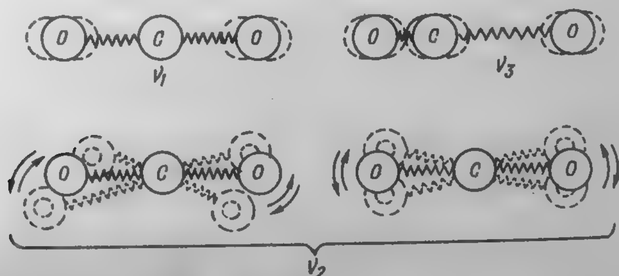
Рыс. 25.2.3. Тры нармальныя ваганні малекулы SO_2: ν_1 — сіметрычнае валентнае з частатой 1151 $см^{-1}$; ν_3 — антысіметрычнае валентнае з частатой 1361 $см^{-1}$; ν_2 — дэфармацыйнае з частатой 519 $см^{-1}$.

вых палос тлумачыцца наступным чынам. Рознасная паласа (606 $см^{-1}$) адпавядае пераходу са стану, у якім узбуджана нармальнае ваганне ν_2, у стан з узбуджэннем вагання ν_1. Палосы пры 1871 і 2499 $см^{-1}$, якія называюцца састаўнымі або камбінаванымі, атрымліваюцца ў выніку адначасовага ўзбуджэння ваганняў $\nu_2+\nu_3$ і $\nu_1+\nu_3$. Паласа пры 2305 $см^{-1}$ з'яўляецца першым абертонам паласы ν_1.

Прыведзены прыклад паказвае, што нават у выпадку не вельмі складаных шмататамных малекул ІЧ-спектр іх дастаткова складаны і патрабуе ўважлівага аналізу набора назіраемых частот.

У якасці другога прыкладу разгледзім таксама трохатамную лінейную малекулу CO_2. Па правілу $3n-5$ яна павінна мець чатыры нармальныя ваганні, г. зн. ІЧ-спектр яе павінен быць больш складаным, чым спектр малекулы SO_2.

Нармальныя ваганні малекулы CO_2 схематычна паказаны на рыс. 25.2.4. Так, ваганне ν_1 — сіметрычнае валентнае, яму адпавядае паласа ў спектры пры 1340 $см^{-1}$. Два

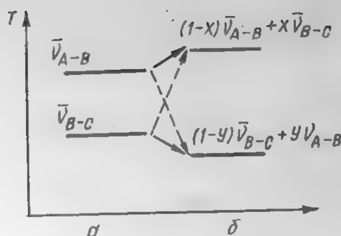


Рыс. 25.2.4. Чатыры нармальныя ваганні малекулы CO_2: ν_1 — сіметрычнае валентнае з частатой 1340 $см^{-1}$; ν_3 — антысіметрычнае валентнае з частатой 2349 $см^{-1}$; ν_2 — два дэфармацыйных выраджаных з частатой 667 $см^{-1}$.

ваганні ν_2 характарызуюцца аднолькавымі значэннямі энергіі, г. зн. з'яўляюцца выраджанымі. Ім адпавядаюць адна паласа ў ІЧ-спектры пры 667 см $^{-1}$ і абертон $2\nu_2$ пры 1334 см$^{-1}$. Аднак абертоны $2\nu_2$ і ν_1 настолькі блізкія, што паміж гэтымі частотамі ўзнікае квантава-механічнае рэзананснае ўзаемадзеянне (так званы рэзананс Фермі), у выніку чаго замест палос пры 1334 і 1340 см$^{-1}$ з'яўляюцца палосы (дублет) з максімумамі пры 1286 і 1388 см$^{-1}$. Кожнае з гэтых двух ваганняў з'яўляецца змешаным — $\nu_1 + 2\nu_2$. Так, калі б ваганне пры 1286 см$^{-1}$ было абертонам $2\nu_1$, то інтэнсіўнасць гэтай паласы ў спектры была б найменшай, паколькі інтэнсіўнасць абертонаў заўжды меншая за інтэнсіўнасць асноўных палос нармальных ваганняў, аднак дослед дае інтэнсіўнасць паласы пры 1286 см$^{-1}$ значна большую, чым пры 1388 см$^{-1}$. Чацвёртае нармальнае ваганне ν_3 малекулы CO_2 антысіметрычнае валентнае. У ІЧ-спектры яму адпавядае паласа пры 2349 см$^{-1}$.

Прыведзеныя прыклады паказваюць, што нават у выпадку трохатамных малекул, што ўтрымліваюць атамы двух відаў, правесці аналіз нармальных ваганняў цяжка. Для больш складаных малекул дакладны аналіз часта бывае проста немагчымым. Для аналізу спектраў шмататамных малекул выкарыстоўваюць канцэпцыю групавых частот, заснаваную на тым эксперыментальным факце, што многія функцыянальныя групы ў складзе розных злучэнняў паглынаюць пры адных і тых жа даўжынях хваль незалежна ад будовы малекулы, у якую гэтыя групы ўваходзяць. Так, паласа паглынання карбанільнай групы CO, звязаная з валентным ваганнем, застаецца амаль нязменнай (1700 ± 150 см$^{-1}$), у склад якіх бы малекул яна ні ўваходзіла. З дапамогай такога падыходу былі ідэнтыфікаваны многія функцыянальныя групы невядомых злучэнняў. Аднак, калі частоты ваганняў двух розных груп у малекуле дастаткова блізкія па велічыні, паміж ваганнямі ўзнікае ўзаемадзеянне, якое прыводзіць да ўтварэння змешаных тэрмаў (рыс. 25.2.5), што ўскладняе аналіз.

Існуюць эксперыментальныя прыёмы, прымяненне якіх аблягчае ідэнтыфікацыю функцыянальных груп. Да іх перш за ўсё належыць дэйтэраванне, якое выклікае зрушэнне палос паглынання, што адпавядаюць ваганням з удзелам атамаў вадароду з каэфіцыентам зруху 1,3—1,4. Увогуле канцэпцыя групавых ваганняў дапушчальная ў тым выпадку, калі хвалевая функцыя нармальнага ва-



Рыс. 25.2.5. Энергетычная схема (тэрмы) узаемадзеяння нармальных ваганняў у малекуле ABC:
а — тэрмы неўзаемадзейнічаючых нармальных ваганняў у групах *A — B* і *B — C*; *б* — змешаныя тэрмы.

гання на 80—90 % залежыць ад унутранага зрушэння, у якім удзельнічае дадзеная група, г. зн. групавое ваганне ёсць асноўная каардыната ўнутранага зрушэння.

Ужо адзначалася, што схема вагальнага руху малекулы як гарманічнага асцылятара (гл. рыс. 25.2.1) ідэалізавана. У рэальнай малекуле ваганні ангарманічныя. Патэнцыяльную энергію вагальнага руху рэальнай малекулы апісваюць больш складаным, чым (25.6), ураўненнем

$$E_{\text{ваг}} = h\omega_e\left(v+\frac{1}{2}\right) - h\omega_e\chi_e\left(v+\frac{1}{2}\right)^2, \qquad (25.10)$$

дзе ω_e — гарманічная частата нармальнага вагання (дакладней — хвалевы лік у $см^{-1}$) пры бясконца малым значэнні амплітуды; $\omega_e\chi_e$ — каэфіцыент ангарманічнасці.

Велічыні ω_e і $\omega_e\chi_e$ у выразе (25.10) атрымалі назву *вагальных пастаянных*. Іх вызначаюць па ІЧ-спектрах паглынання, спектрах камбінацыйнага рассеяння святла (гл. раздзел 25.3), мікрахвалевых спектрах (гл. раздзел 25.4), а калі-нікалі па спектрах паглынання і выпраменьвання ў ультрафіялетавай і бачнай абласцях спектра.

У наш час усё большае значэнне для спектраскапічных даследаванняў набывае метад, у якім малекулы вывучаемага рэчыва папярэдне ўмарожваюцца ў крышталічную рашотку інертнага газу (матрыцу). У такой матрыцы малекулы ізаляваны адна ад адной, як у газе. Яны знаходзяцца ў кантакце толькі з атамамі высакароднагазавага элемента. Сутнасць метаду заключаецца ў тым, што малекулярны пучок вывучаемага рэчыва з кнудсенаўскай ячэйкі ўводзіцца ў струмень высакароднага газу. Затым газавы паток кандэнсуецца на солевым вакенцы спектральнага прыбора, што ахалоджваецца вадкім геліем. Пасля гэтага здымаецца спектр умарожаных у высакародна-газавую матрыцу малекул. У сувязі з тым, што малекулы даследуемага рэчыва хаця і слаба, але ўзаемадзейнічаюць з матэрыялам матрыцы, атрымліваемы спектр

некалькі скажаецца, адбываецца так званае матрычнае зрушэнне. Для непалярных малекул гэта скажэнне невялікае, не больш за 5 %, але для палярных малекул можа быць значным.

25.3. СПЕКТРЫ КАМБІНАЦЫЙНАГА РАССЕЯННЯ (КР-СПЕКТРЫ)

З'ява камбінацыйнага рассеяння была адкрыта Г. С. Ландсбергам і Л. І. Мандэльштамам (1928) пры вывучэнні рассеяння святла крышталямі і адначасова Ч. В. Раманам і К. С. Крышнанам пры вывучэнні рассеяння святла ў вадкасцях.

Спектраскапія *камбінацыйнага рассеяння* (КР), як і ІЧ-спектраскапія, мае справу з вагальнымі і вярчальнымі пераходамі. Аднак прырода ўзнікнення спектраў КР іншая. Даныя спектраскапіі КР часта дапаўняюць інфармацыю, атрыманую пры вывучэнні ІЧ-спектраў, што расшырае звесткі аб будове хімічных злучэнняў. Зыходзячы з класічных уяўленняў, рассеянне святла ўзнікае ў выніку ваганняў малекулярнага дыполя, індуцыраванага пераменным электрычным полем падаючай на рэчыва электрамагнітнай хвалі. Правіламі адбору прадугледжваецца, што ваганне ў спектры КР актыўнае тады, калі яно суправаджаецца змяненнем палярызуемасці малекулы, у той час як умовай узнікнення ІЧ-спектра паглынання з'яўляецца змяненне ўласнага дыпольнага моманту пры ваганні малекулы.

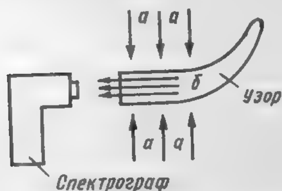
Сутнасць метаду КР заключаецца ў тым, што даследуемы празрысты ўзор рэчыва асвятляюць монахраматычным святлом (рыс. 25.3.1). Рассеянае выпраменьванне σ, што ўзнікае пад прамым вуглом да падаючага святла a, уводзяць у спектрограф і вывучаюць атрыманы спектр КР. Пры гэтым рассеянае святло мае дваістую прыроду. Адны кванты падаючага святла з частатой ν_0 і энергіяй $h\nu_0$ пры ўзаемадзеянні з малекуламі ўзору могуць рассейвацца без змянення *(рэлееўскае рассеянне)* (рыс. 25.3.2), другія ўзбуджаюць у іх пераходы (малекулы пераходзяць ва ўзбуджаны стан). Дапусцім, што пры пераходзе з асноўнага v_0 у першы ўзбуджаны v_1 вагальны стан энергія, якая патрэбна для ўзбуджэння $\Delta E_{0,1}$ двухатамнай малекулы, роўная

$$\Delta E_{0,1} = h\nu_v.$$

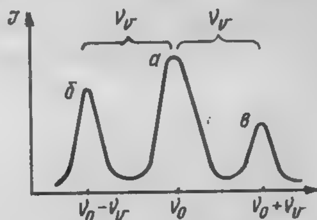
У выніку ўзаемадзеяння малекулы з квантам падаючага

святла рассеянае святло будзе мець частату $\nu_0 - \nu_v$, якой у спектры адпавядае *стоксава лінія*. З другога боку, пры ўзаемадзеянні ўзбуджанай малекулы з квантам падаючага святла $h\nu_0$ яна можа, пераходзячы ў асноўны стан, аддаць частку сваёй энергіі, якая высвечваецца фатонам з энергіяй $h(\nu_0 + \nu_v)$. Рассеянаму святлу з частатой $\nu_0 + \nu_v$ у КР-спектры адпавядае *антыстоксава лінія*. Аднак вяртанне малекулы ў асноўны стан можа ажыццяўляцца і па іншаму механізму, без выпраменьвання, а галоўнае, ва ўмовах цеплавой раўнавагі пры звычайных тэмпературах узбуджаныя вагальныя станы заселены намнога менш асноўнага, таму інтэнсіўнасць антыстоксавых ліній значна меншая, чым стоксавых.

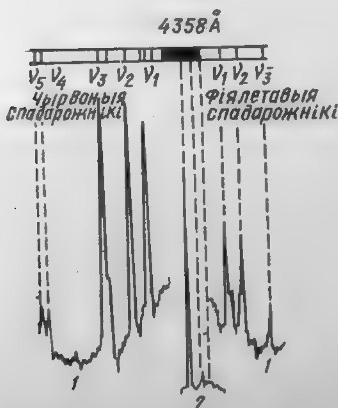
У якасці прыкладу на рыс. 25.3.3 прыведзены КР-спектр малекул CCl_4, які ўзбуджаны ртутнай лініяй з $\lambda = 435{,}8$ нм.



Рыс. 25.3.1. Схематычны відарыс прыбора па КР святла:
а — монахраматычнае асвятленне ўзору; *б* — рассеянае святло пад прамым вуглом да падаючага.



Рыс. 25.3.2. Схематычны відарыс ліній у спектры КР святла:
а — лінія рэлееўскага рассеяння з частатой ν_0; *б* — стоксава лінія з частатой $\nu_0 - \nu_v$; *в* — антыстоксава лінія з частатой $\nu_0 + \nu_v$.



Рыс. 25.3.3. Спектр КР CCl_4 пры ўзбуджэнні ртутнай лініяй $\lambda = 4{,}358 \times \times 10^{-5}$ см:
1 — КР-спектр; *2* — спектр ртутнай крыніцы.

25.4. ВЯРЧАЛЬНЫЯ СПЕКТРЫ

Выпраменьванне ў дальняй ІЧ і мікрахвалевай абласцях з нізкай энергіяй выклікае ў малекулах чыста вярчальныя пераходы. У адрозненне ад ІЧ мікрахвалевая спектраскапія дазваляе праводзіць вымярэнні частот з высокай дакладнасцю. Так, калі дакладнасць вымярэння частот у ІЧ-вобласці на звычайных спектрометрах складае ~ 1 см$^{-1}$, а вырашальная здольнасць спектрометраў — нават некалькі см$^{-1}$, то ў мікрахвалевай вобласці вырашальная здольнасць дасягае 10^{-8} см$^{-1}$. Дальняя ІЧ-вобласць і вобласць мікрахвалевых частот займаюць дыяпазон ад 10^{-3} да 10^2 см$^{-1}$. Дастаткова шырокі спектральны інтэрвал і высокая вырашальная здольнасць робяць гэту вобласць надзвычай важнай для мэт вывучэння геаметрыі і электрычных уласцівасцей малекул.

Выкарыстанне чыста вярчальных пераходаў абмяжоўвае магчымасць атрымання спектра толькі для рэчываў, што знаходзяцца ў газападобным стане. Акрамя таго, даследуемыя малекулы ў асноўным стане павінны мець пастаянны дыпольны момант.

Калі ўявіць сабе малекулу ў выглядзе жорсткай сістэмы (жорсткага рататара), то вярчэнне яе ў трох узаемна перпендыкулярных напрамках x, y і z будзе характарызавацца галоўнымі момантамі інерцыі I_x, I_y і I_z. Для двухатамных малекул гэтыя велічыні можна выразіць праз прыведзеную масу малекулы $\mu = m_A m_B/(m_A + m_B)$ і адлегласць паміж ядрамі атамаў r:

$$I_x = I_y = \mu r^2 = I. \qquad (25.11)$$

$I_z = 0$, паколькі вось z супадае з воссю малекулы.

З улікамураўнення (25.11) энергія вярчэння малекулы

$$E_{\text{вярч}} = \frac{1}{2}\mu r^2 \varphi'^2 = \frac{1}{2} I \varphi'^2 = \frac{M^2}{2I}, \qquad (25.12)$$

дзе φ — вугал павароту малекулы; M — момант імпульсу; φ' — вытворная ад вугла павароту па часе.

Вярчальны момант колькасці руху можа прымаць толькі акрэсленыя значэнні, г. зн. ён квантуецца:

$$M^2 = \frac{h^2}{4\pi^2} j(j+1). \qquad (25.13)$$

Тут j — вярчальны квантавы лік, які прымае значэнні натуральнага раду лікаў 0, 1, 2, ...

Падстаноўка ўраўнення (25.13) у (25.12) прыводзіць да выразу для вярчальнай энергіі

$$E_{\text{вярч}} = \frac{h^2}{8\pi^2 I} j(j+1) = hcBj(j+1), \qquad (25.14)$$

дзе B — вярчальная пастаянная:

$$B = \frac{h}{8\pi^2 cI} = \frac{h}{8\pi^2 c\mu r^2}.$$

Формула (25.14) можа быць выкарыстана і для разліку вярчальнай энергіі шмататамных лінейных малекул. У гэтым выпадку

$$I = \sum m_i r_i^2,$$

дзе m_i — маса ядра i-га атама; r_i — адлегласць ядра i-га атама ад цэнтра масы малекулы.

Для вызначэння частот і энергій пераходу $\Delta E = h\nu$ зручней выкарыстоўваць тэрмы ў $\bar{\nu}$ [гл. (25.3)]:

$$F(j) = \frac{h}{8\pi^2 cI} j(j+1) = Bj(j+1). \qquad (25.15)$$

Для паглынання ў мікрахвалевай вобласці неабходна, каб пры вярчальным пераходзе выконвалася ўмова $\Delta j = 1$, г. зн. вярчальныя пераходы павінны адбывацца ў паслядоўнасці: асноўны стан E_0, першы ўзбуджаны ўзровень E_1, $E_1 \to E_2$, $E_2 \to E_3$ і г. д. Так, калі малекула знаходзіцца ў асноўным стане $j = 0$, то па ўраўненні (25.15) $F(0) = 0$, а для першага ўзбуджанага ўзроўню $F(1) = B \cdot 1(1+1) = 2B$, адкуль хвалевы лік пераходу з узроўню $j = 0$ на $j = 1$ роўны:

$$\bar{\nu}_{0\to 1} = F(1) - F(0) = 2B = \frac{h}{4\pi^2 cI}. \qquad (25.16)$$

Вызначыўшы эксперыментальна велічыню $\bar{\nu}_{0\to 1}$, з ураўнення (25.16) можна разлічыць значэнне I, а з (25.12) — між'ядзерную адлегласць r. У агульным выглядзе любая лінія вярчальнага спектра знаходзіцца з суадносін

$$\bar{\nu}_{1\to j'} = F(j+1) - F(j) = 2B(j+1), \qquad (25.17)$$

дзе j' — вярчальны квантавы лік больш высокага, а j — папярэдняга ўзроўню энергіі, з якога пераходзіць малекула (г. зн. $j' = j+1$).

Адсюль частоты рада паслядоўных вярчальных пераходаў у (25.17) выразяцца наступным чынам:

$$\begin{array}{llll} \text{першы пераход} & \bar{\nu}_1 = 2B \\ \text{другі} \quad \text{»} & \bar{\nu}_2 = 4B \\ \text{трэці} \quad \text{»} & \bar{\nu}_3 = 6B \end{array} \quad \begin{array}{l} \Delta\nu = 2B, \\ \Delta\nu = 2B, \end{array} \tag{25.18}$$

г. зн. адлегласці ступеней паміж лініямі вярчальных пераходаў роўныя $2B$.

Усе прыведзеныя разважанні былі заснаваны на ўяўленні аб жорсткай малекуле, якая верціцца *(мадэль жорсткага рататара)*, атамы ў ёй пад час вярчэння не робяць вагальных рухаў. У рэальных малекулах улік вагальнага эфекту прыводзіць да таго, што даўжыні сувязей і адпаведныя ім значэнні I узрастаюць з павелічэннем вярчальнага квантавага ліку j, а значэнні $\Delta\bar{\nu}$ у (25.18) змяншаюцца з ростам j.

Разгледжаныя палажэнні тэорыі вярчальных спектраў належаць найбольш простым двухатамным або лінейным шмататамным малекулам. Для больш складаных нелінейных шмататамных малекул магчымы тры варыянты сіметрыі.

1. Малекулы са сферычнай сіметрыяй (тыпу сферычнага ваўчка). Сюды адносяцца малекулы тэтраэдрычнай і актаэдрычнай будовы. Для іх выконваецца ўмова $I_x = I_y = I_z$, энергія вярчэння выражаецца формулай (25.12), а энергетычныя ўзроўні, або тэрмы, апісваюць суадносінамі (25.14) і (25.15). У такіх малекулах вярчальныя пераходы забаронены, г. зн. спектры не назіраюцца, бо $\bar{\mu} = 0$.

2. Малекулы больш нізкай сіметрыі (сіметрычныя ваўчкі). Для іх $I_x = I_y = I_z$ і

$$E_{\text{вярч}} = \frac{h^2}{8\pi^2 I_y} j(j+1) + \frac{h^2}{8\pi^2}\left(\frac{1}{I_z} - \frac{1}{I_y}\right) K^2,$$

дзе $j = 0, 1, 2, \ldots; K = -j; -j+1; -j+2; \ldots; 0; j-2; j-1; j$, г. зн. для кожнага значэння j атрымліваецца $2j+1$ значэнняў K. Усе станы пры $K \neq 0$ двойчы выраджаны.

Сіметрычны ваўчок можа быць сплясканым $I_z > I_y = I_x$ і выцягнутым $I_z = I_y > I_x$ (або $C = B > A$). Тэрмы сплясканага ваўчка

$$F(j, K) = Bj(j+1) + (C-B)K^2,$$

дзе $B = h^2/(8\pi^2 C I_y)$; $C = h^2/(8\pi^2 C I_z)$ — вярчальныя пастаянныя, і для выцягнутага ваўчка

$$F(j, K) = Bj(j+1) + (A-B)K^2,$$

дзе $A = h^2/(8\pi^2 C I_x)$.

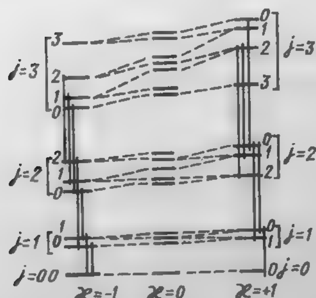
Паколькі правілы адбору для сіметрычнага ваўчка маюць выгляд $\Delta K = 0$, $\Delta j = \pm 1$, хвалевыя лікі ν ліній паглынання будуць вызначацца выразам $\nu = 2B(j+1)$.

Такім чынам, вярчальныя пераходы для малекул тыпу сіметрычнага ваўчка, як і для двухатамных малекул, вызначаюцца толькі вярчальнай пастаяннай B, момантам інерцыі $I_B = I_y$ і вярчальным квантавым лікам j. У спектры паглынання малекул тыпу сіметрычнага ваўчка назіраецца рад роўнаадступлых ліній, як і ў спектры двухатамных малекул.

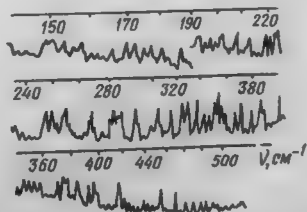
3. Малекулы тыпу асіметрычнага ваўчка (найбольш агульны выпадак). Яны характарызуюцца няроўнасцю ўсіх трох момантаў інерцыі:

$$I_x \neq I_y \neq I_z,$$

прычым кожнаму значэнню j адпавядае $2j+1$ узроўняў энергіі, размяшчэнне іх звязана з суадносінамі велічынь трох вярчальных пастаянных A, B, C. На рыс. 25.4.1 прыведзены схематычны відарыс узроўняў энергіі ваўчкоў наступных тыпаў: выцягнутага сіметрычнага *а*, для якога $B = C = 1$ і $A = 1{,}5$; асіметрычнага *б* — $A = 1{,}5$, $B = 1{,}25$ і $C = 1$; сплясканага сіметрычнага *в* — $A = B = 1{,}5$ і $C = 1$. Мерай асіметрыі з'яўляецца параметр $\varkappa = \dfrac{2B - A - C}{A - C}$, роўны -1 для выцягнутага і $+1$ для сплясканага ваўчкоў. Вярчальныя спектры паглынання малекул тыпу асіметрычнага ваўчка надзвычай складаныя. У якасці прыкладу на рыс. 25.4.2 прыведзены вяр-



Рыс. 25.4.1. Узроўні энергіі для малекул тыпу сіметрычных ваўчкоў.

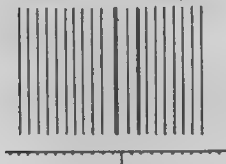


Рыс. 25.4.2. Вярчальны спектр малекул вады.

чальны спектр пары вады, атрыманы на вакуумным спектрографе ў далёкай ІЧ-вобласці. Аналізуючы спектры малекул такога тыпу, можна вызначыць вярчальныя пастаянныя A, B і C (для малекул тыпу сіметрычнага ваўчка — толькі B), а па іх значэннях для некалькіх ізатопамераў малекул — геаметрычную канфігурацыю малекул, г. зн. даўжыні сувязей і валентныя вуглы.

Вынікі, атрыманыя з дапамогай мікрахвалевай спектраскапіі, даюць таксама магчымасць знайсці значэнні дыпольных момантаў малекул. Калі на даследуемыя малекулы ўздзейнічаць электрычным полем, то адбудзецца расшчапленне вярчальных ліній спектра *(эфект Штарка)*. Велічыня гэтага расшчаплення вызначаецца здабыткам шукаемага дыпольнага моманту на вядомае напружанне электрычнага поля.

Вярчальныя спектры паглынання шмататамных малекул назіраюцца толькі ў тым выпадку, калі малекулы валодаюць пастаянным дыпольным момантам. Па гэтай прычыне лінейныя сіметрычныя малекулы (напрыклад, CO_2, CS_2, C_2H_2), усе малекулы тыпу сферычнага ваўчка і некаторыя малекулы тыпу сіметрычнага ваўчка (напрыклад, C_6H_6) не даюць чыста вярчальных спектраў паглынання. Вярчальныя пераходы непалярных шмататамных малекул можна назіраць таксама пры вагальных пераходах у выніку паглынання ў сярэдняй і бліжняй ІЧ-абласцях.



Рыс. 25.4.3. Вярчальны спектр КР малекулярнага кіслароду. Злева — узбуджаючая лінія ртуці 2536,5 Å, справа — лінія ртуці 2534,8 Å.

З вярчальных спектраў КР атрымліваюць дакладныя даныя аб будове двухатамных малекул, што складаюцца з атамаў аднаго віду. І больш складаныя сіметрычныя без дыпольнага моманту малекулы могуць быць вывучаны метадам КР-спектраскапіі. Для прыкладу на рыс. 25.4.3 паказаны вярчальны КР-спектр малекулы кіслароду.

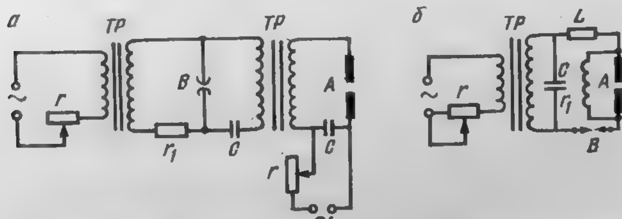
25.5. МЕТОДЫКА ПРЫМЯНЕННЯ АТАМНЫХ ЭМІСІЙНЫХ СПЕКТРАЎ (СПЕКТРАЛЬНЫ АНАЛІЗ)

Атамны эмісійны спектральны аналіз заснаваны на вывучэнні спектра рэчываў, пераведзеных у парападобны стан з дапамогай вольтавай дугі або іскравага разраду. У выніку атамы, што ўваходзяць у састаў выпаранага рэчыва, узбуджаюцца. Выпраменьванне, якое ўзнікае пры вяртанні атамаў у асноўны стан, калі праходзіць праз прызмы спектрографа або адбіваецца ад дыфракцыйнай рашоткі, утварае так званы эмісійны спектр ліній, характэрны для атамаў дадзеных элементаў. Набор ліній у эмісійным спектры дазваляе меркаваць як аб прысутнасці ў даследуемым рэчыве тых або іншых элементаў (якасны спектральны аналіз), так і аб утрыманні элемента ў пробе, што вызначаецца інтэнсіўнасцю адпаведных ліній у спектры (колькасны спектральны аналіз).

З дапамогай якаснага эмісійнага спектральнага аналізу ўстанаўліваюць хімічны састаў і стан рэчыва зорак і іншых касмічных аб'ектаў, што свецяцца, састаў горных парод і мінералаў, прадуктаў хімічных і металургічных вытворчасцей, кантралююць чысціню паўправадніковых матэрыялаў і г. д.

Годнасцямі эмісійнага спектральнага аналізу з'яўляюцца высокая адчувальнасць, вялікая скорасць, нязначная хібнасць вызначэнняў, малая колькасць аналізуемых проб і шырокая магчымасць аўтаматызацыі.

Як ужо адзначалася, перавод рэчыва ў пару і ўзбуджэнне выпраменьвання адбываецца з дапамогай вольтавай дугі або іскравых разрадаў. Для стварэння ўстойлівых разрадаў такога тыпу створаны спецыяльныя генератары дугі (рыс. 25.5.1) і іскры. У некаторых выпадках



Рыс. 25.5.1. Спрошчаныя схемы вольтавай дугі *(а)* і іскры *(б)*, што працуюць на пераменным току:

ТР — высакавольтныя трансфарматары; *r* — рэгулюемыя супраціўленні; r_1 — блакіруючае высакаомнае супраціўленне; *L* — пераменная катушка самаіндукцыі; *С* — кандэнсатары; *В* — дапаможны прамежак (дугавы і іскравы); *А* — аналітычны прамежак.

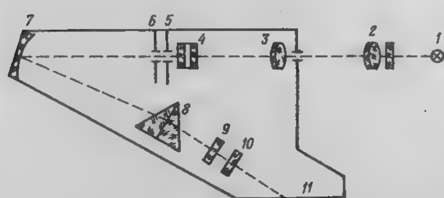
для аналізу карыстаюцца ўзбуджэннем у полымі. Пры правядзенні спектральнага аналізу ўзор рэчыва ў выглядзе парашку змяшчаюць паміж электродамі дугі (іскравы прамежак) *A*, або прадуваюць праз разрад (полымя дугі), або раствараюць і ўтвораны раствор распыляюць у полымі крыніцы (фотаметрыя полымя).

Свячэнне, што ўзнікае, накіроўваюць на ўваход спектральнага прыбора, асноўнай часткай якога з'яўляецца дыспергуючая сістэма (сістэма прызм або дыфракцыйная рашотка). Прайшоўшы сістэму лінз, светлавы паток крыніцы трапляе ў сістэму прызм (або на паверхню дыфракцыйнай рашоткі), а атрыманая дыфракцыйная карціна пры дапамозе выхадной аптычнай сістэмы разгортваецца ў спектр, які можна назіраць візуальна, фатаграфаваць або пераўтвараць у электрычныя сігналы.

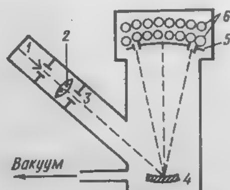
На рыс. 25.5.2 прыведзена схема спектрографа ІСП-28 з кварцавай оптыкай (з плаўленага кварцу SiO_2), якая прапускае УФ-выпраменьванне, і фатаграфічнай рэгістрацыяй спектра. Атрыманую такім метадам спектраграму фотаметрыруюць, г. зн. пачарненне кожнай лініі спектра з дапамогай фотаметрычнай сістэмы пераўтвараюць у электрычны сігнал, які рэгіструецца самапішучым прыборам.

У выніку атрымліваюць дыяграму, што дазваляе колькасна ўстанавіць пачарненне аналітычных ліній вызначаемых элементаў і ліній параўнання. Адрозненне ў пачарненні ΔS дзвюх такіх ліній з'яўляецца адноснай мерай іх інтэнсіўнасці і выкарыстоўваецца як характарыстыка ўтрымання вызначаемага элемента ў пробе.

Для атрымання спектра ў далёкай УФ-вобласці (даў-



Рыс. 25.5.2. Схематычны відарыс ультрафіялетавага спектрографа ІСП-28 з кварцавай оптыкай:
1 — крыніца святла; *2—4* — трохлінзавыя кандэнсатары; *5* — шчыліна; *6* — дыяфрагма; *7* — люстэркавы аб'ектыў каліматара; *8* — дыспергуючая прызма; *9, 10* — лінзы аб'ектыва камеры; *11* — плоскасць фотапласцінкі, на якую праектуецца спектр.



Рыс. 25.5.3. Схема вакуумнага фотаэлектрычнага спектрометра ДСФ-31 з дыфракцыйнай рашоткай:
1 — камера са штатывам; *2* — асвятляльная лінза; *3* — уваходная шчыліна; *4* — дыфракцыйная рашотка; *5* — факальная паверхня з выхаднымі шчылінамі; *6* — фотамножнікі.

жыні хваль ад $0,8 \cdot 10^{-7}$—$3,3 \cdot 10^{-7}$ м) прымяняюць вакуумныя спектрографы. Вакуумаванне неабходна таму, што ў гэтай вобласці спектра паглынаюць малекулы многіх газаў і пары, якія ўваходзяць у склад паветра. На рыс. 25.5.3 дадзены схематычны відарыс вакуумнага спектрафатометра ДСФ-31 са спектральным дыяпазонам у далёкай УФ-вобласці 1,6—$3,3 \cdot 10^{-7}$ м і дыфракцыйнай рашоткай, што выступае ў якасці дыспергуючай сістэмы. Рэгістрацыя спектра ў ім ажыццяўляецца фотаэлектрычным спосабам. Прыбор разлічаны на вызначэнне ў аналізуемых пробах такіх лёгкіх элементаў, як вуглярод, фосфар, мыш'як, сера і інш.

25.6. АНАЛІТЫЧНАЕ ВЫКАРЫСТАННЕ ЭЛЕКТРОННЫХ СПЕКТРАЎ ПАГЛЫНАННЯ

Метады абсарбцыйнага аналізу па электронных палосах паглынання атрымалі шырокае распаўсюджанне ў ультрафіялетавай і бачнай абласцях для вывучэння ўзораў, што ўяўляюць сабой сумесі складаных рэчываў. Гэта, як правіла, вадкасці (растворы), радзей — цвёрдыя і газападобныя ўзоры рэчываў. Спектры іх складаюцца з палос паглынання, зручных для аналітычных мэт.

Паходжанне электронных спектраў паглынання з вадкім асяроддзем рознае. У адных выпадках электронны спектр утвараецца ў выніку ўзбуджэння малекулы і пераходу яе на больш высокі дыскрэтны энергетычны ўзровень. Такі спектр дастаткова выбіральны і можа быць выкарыстаны для аналізу. У іншых выпадках пры паглынанні святла малекулы распадаюцца. Атрыманы пры гэтым спектр паглынання не характэрны для дадзенага сорту малекул, і ў аналітычных мэтах яго выкарыстоўваць нельга. Працэсы растварэння могуць суправаджацца комплексаўтварэннем, электралітычнай дысацыяцыяй і г. д., якія ўплываюць на выгляд спектраў і ўскладняюць іх аналіз. Адносна менш складаныя спектры паглынання водных раствораў моцных электралітаў, у якіх раствораныя рэчывы цалкам дысацыіраваны, а становішча палос у спектрах вызначаецца прыродай іонаў і іх узаемадзеяннем з растваральнікам. Значна больш складаныя спектры паглынання раствораў сярэдніх і слабых электралітаў, якія характарызуюць не толькі іоны, але і малекулы зыходных рэчываў, што ўзаемадзейнічаюць з малекуламі растваральніку.

Вывучэнне залежнасці паміж інтэнсіўнасцю паглынан-

ня і даўжынёй хвалі выпраменьвання з'яўляецца асноўнай задачай інструментальнага раздзела оптыкі — спектрафотаметрыі. Спектрафотаметрычныя метады даследавання выкарыстоўваюцца для ўстанаўлення сувязі спектраў паглынання газападобных, вадкіх і цвёрдых рэчываў з саставам і будовай апошніх, а таксама для вызначэння канцэнтрацый тых або іншых кампанентаў у фазах пераменнага саставу. Колькасная абсарбцыйная спектрафотаметрыя заснавана на законе, што ўстанавіў П. Бугер (1729), дасканала вывучыў І. Ламберт (1760) і для мэт аналізу прымяніў А. Бер (1854).

У выпадку монахраматычнага святла ($\lambda = \text{const}$) бясконца тонкі слой dl рэчыва паглынае долю энергіі (інтэнсіўнасці I) патоку выпраменьвання $\frac{dI}{I}$, прапарцыянальную таўшчыні гэтага слоя:

$$\frac{dI}{I} = -n'_{\lambda} d'l, \qquad (25.19)$$

дзе dI — велічыня змянення інтэнсіўнасці светлавога патоку пры яго паглынанні слоем dl; I — інтэнсіўнасць светлавога патоку, прапарцыянальная энергіі; n'_{λ} — каэфіцыент прапарцыянальнасці, які залежыць ад прыроды паглынання рэчыва і не залежыць ад інтэнсіўнасці святла.

Знак мінус ва ўраўненні (25.19) характарызуе змяншэнне інтэнсіўнасці святла пры павелічэнні таўшчыні паглынаючага слоя. Варта адзначыць, што дадзеныя лінейныя суадносіны перастаюць быць справядлівымі пры вельмі вялікіх інтэнсіўнасцях светлавога патоку, паколькі $n\lambda_i$ становіцца залежнай ад I. Гэта з'ява адносіцца ўжо да нелінейнай оптыкі і складае аснову аптычных квантавых генератараў. Праінтэграваўшы ўраўненне (25.19)

$$\int_{I_0}^{I} \frac{dI}{I} = -n'_{\lambda} \int_{l=0}^{l} dl,$$

атрымаем

$$\ln \frac{I_0}{I} = n'_{\lambda} l = D'_{\lambda} \qquad (25.20)$$

або

$$\lg \frac{I_0}{I} = n_{\lambda} l = D_{\lambda}. \qquad (25.21)$$

Велічыні D'_{λ} і D_{λ} называюць *аптычнай шчыльнасцю*, іх вымяраюць эксперыментальна. Для гэтага ў адзінках

шкалы вымяральнага прыбора неабходна атрымаць адносныя інтэнсіўнасці светлавых патокаў да праходжання праз паглынаючы слой — I_0 і пасля яго — I і падставіць ва ўраўненне (25.20) або (25.21). Каэфіцыенты прапарцыянальнасці n_λ і n'_λ у гэтых ураўненнях залежаць ад прыроды паглынаючых часціц і ад колькасці іх у паглынаючым слоі. Характарыстыкай ліку паглынаючых часціц з'яўляецца канцэнтрацыя C. Адсюль у адпаведнасці з законам А. Бера каэфіцыенты n_λ і n'_λ прапарцыянальны канцэнтрацыі паглынаючых часціц:

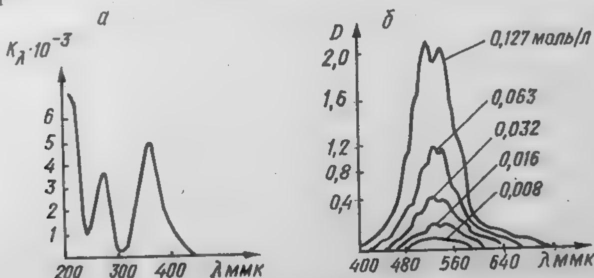
$$n_\lambda = K_\lambda C \qquad \text{або} \qquad n'_\lambda = K'_\lambda C. \qquad (25.22)$$

У гэтых адносінах K_λ называюць *каэфіцыентам паглынання*, ён залежыць ад прыроды паглынаючых часціц, але не ад іх канцэнтрацыі. Падставіўшы ўраўненне (25.22) у (25.20) і (25.21), атрымаем матэматычны выраз *закону Бугера — Ламберта — Бера:*

$$D_\lambda = K_\lambda l C \qquad \text{або} \qquad D'_\lambda = K'_\lambda l C,$$

дзе K_λ і K'_λ уяўляюць сабой удзельную аптычную шчыльнасць, г. зн. аптычную шчыльнасць для таўшчыні паглынаючага слоя $l = 10^{-2}$ м і канцэнтрацыі паглынаючых часціц $C = 1$ кмоль/м^3.

На рыс. 25.6.1 паказана залежнасць K_λ ад даўжыні хвалі λ на прыкладах спектра паглынання раствору K_2CrO_4 у ультрафіялетавай і бачнай абласцях спектра і спектра паглынання раствору $KMnO_4$ у бачнай частцы спектра.



Рыс. 25.6.1. Спектры паглынання водных раствораў храмату калію (*а*) і перманганату калію (*б*).

Для раствору, які ўтрымлівае некалькі рэчываў, што паглынаюць выпраменьванне, выкарыстоўваюць *эфект адытыўнасці святлопаглынання.*

Такім чынам, кожны святлопаглынаючы кампанент паглынае святло незалежна ад другога кампанента, так што выніковая аптычная шчыльнасць D_{λ_i} сістэмы з'яўляецца сумай аптычных шчыльнасцей усіх святлопаглынаючых кампанентаў:

$$D_{\lambda_i} = \sum_j D_{\lambda_i}^{(j)} = l \sum K_{\lambda_i}^{(j)} C^{(j)}.$$

Калі раствор утрымлівае, напрыклад, тры афарбаваныя кампаненты, то праводзяць тры вымярэнні аптычнай шчыльнасці пры трох розных даўжынях хваль λ_1, λ_2 і λ_3 і складаюць сістэму ўраўненняў:

$$D_{\lambda_1} = l[K_{\lambda_1}^{(1)} C^{(1)} + K_{\lambda_1}^{(2)} C^{(2)} + K_{\lambda_1}^{(3)} C^{(3)}];$$
$$D_{\lambda_2} = l[K_{\lambda_2}^{(1)} C^{(1)} + K_{\lambda_2}^{(2)} C^{(2)} + K_{\lambda_2}^{(3)} C^{(3)}];$$
$$D_{\lambda_3} = l[K_{\lambda_3}^{(1)} C^{(1)} + K_{\lambda_3}^{(2)} C^{(2)} + K_{\lambda_3}^{(3)} C^{(3)}].$$

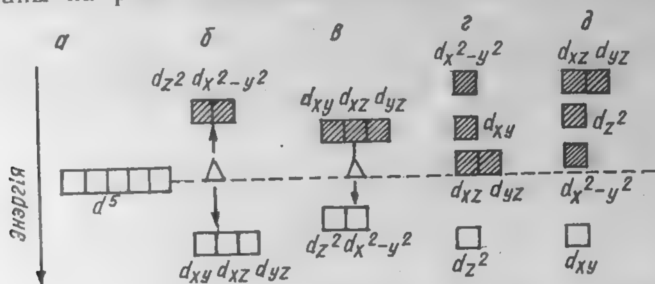
Рашэннем гэтай сістэмы лінейных ураўненняў знаходзяць усе тры невядомыя канцэнтрацыі.

Трэба адзначыць, што закон Бугера — Ламберта — Бера справядлівы для ўсіх абласцей спектра, г. зн. не толькі для ультрафіялетавага і бачнага, але і для інфрачырвонага. На вопыце іншым разам можна назіраць адхіленні ад гэтага закону, якія выклікаюцца фізіка-хімічнымі або інструментальнымі прычынамі. Фізіка-хімічныя прычыны ўключаюць у сябе ўсе з'явы, звязаныя са змяненнем стану паглынаючых часціц пры змяненні канцэнтрацыі,— гэта дысацыяцыя, асацыяцыя, полімерызацыя, комплексаўтварэнне ў растворах. Інструментальныя прычыны ў асноўным зводзяцца да недастаткова строгай монахраматычнасці светлавога патоку і недакладнай работы прыёмнікаў выпраменьвання.

Акрамя мэт ідэнтыфікацыі і спектрафотаметрыі, электронныя спектры паглынання знаходзяць шырокае выкарыстанне пры вырашэнні структурных праблем і перш за ўсё ў хіміі каардынацыйных злучэнняў. Найбольш характэрныя ў гэтых адносінах спектры комплексаў пераходных металаў, будова якіх звязана з наяўнасцю ў іх часткова або цалкам запоўненых d-арбіталей. Самую простую мадэль для апісання сувязей у комплексных злучэннях пераходных металаў даюць *тэорыі поля лігандаў і крышталічнага поля.* Яны дазваляюць высветліць уплыў лігандаў на зняцце выраджэння d-арбіталей цэнтральнага атама (іона) металу і зразумець або нават прадказаць будову, спектры і магнітныя ўласцівасці комплексаў. Згодна з тэорыяй крышталічнага поля, выраджаныя

электронныя энергетычныя ўзроўні цэнтральнага іона могуць пераносіць істотныя змяненні (расшчапленне) пад узбураным дзеяннем палёў лігандаў, што акружаюць цэнтральны іон.

Асобныя тыпы такога расшчаплення схематычна паказаны на рыс. 25.6.2, дзе ніжнія ўзроўні абазначаны



Рыс. 25.6.2. Расшчапленне *d*-арбіталей атама пераходнага элемента ў полі лігандаў:

а — сферычным (расшчапленне адсутнічае); *б* — актаэдрычна размешчаных лігандаў; *в* — тэтраэдрычна і кубічна размешчаных лігандаў; *г* — квадратна і квадратна-пірамідальна размешчаных лігандаў; *д* — для структуры $Mo(CN)_8^{4-}$; заштрыхаваныя квадраты — узбуджаны, незаштрыхаваныя — няўзбуджаны стан.

сімвалам t_{2g}, верхнія — e_g, а рознасць энергіі паміж імі — Δ. Пераход электрона з аднаго ўзроўню энергіі на другі абумоўлівае з'яўленне ў спектры комплексу пэўнай паласы паглынання. Пры выкарыстанні квантава-механічнай тэорыі ўзбурэння можна разлічыць даўжыню хвалі максімуму гэтай паласы, праўда, з некаторымі дапушчэннямі.

У якасці прыкладу разгледзім іон $Ti(H_2O)_6^{+3}$ з актаэдрычным акружэннем (рыс. 25.6.2, *б*). Абазначым частату ваганняў у максімуме такой паласы праз ν_n, тады

$$\nu_n = \mu f(r,\ z),$$

дзе μ — дыпольны момант малекулы вады; r — адлегласць паміж кропкавым дыполем малекулы вады і іонам металу; z — эфектыўны зарад катыёна металу.

Даўжыня хвалі ў максімуме паласы паглынання іона $Ti(H_2O)_6^{+3}$ роўна $5{,}7 \cdot 10^{-7}$ м. Яе эксперыментальнае значэнне $4{,}9 \cdot 10^{-7}$ м блізкае да разліковага, што сведчыць аб вялікіх магчымасцях структурнага аналізу электронных спектраў іонаў пераходных металаў.

У выпадку іона Cu^{2+} пад уплывам поля лігандаў пяцікратна выраджаны $3d$-узровень энергіі іона расшчапляецца на некалькі ўзроўняў. З рыс. 25.6.2, *а*, *б*, *в* відаць, што

пры тэтраэдрычным, кубічным і актаэдрычным акружэнні лігандамі расшчапленне прыводзіць да ўтварэння аднаго, пры квадратным і квадратна-пірамідальным (*г*, *д*) — трох узбуджаных узроўняў. Адсюль вынікае, што для комплексаў з тэтраэдрычным, кубічным і актаэдрычным размяшчэннем лігандаў павінна назірацца ў спектры адна паласа паглынання, для квадратных і квадратна-пірамідальных комплексаў — тры паласы. Гэта азначае, што ўжо па ліку палос у спектрах паглынання можна зрабіць пэўныя заключэнні адносна фактычнай структуры сальватаванага іона.

Аналіз караткахвалевай паласы паглынання дае больш дакладныя звесткі. Неабходныя для разліку значэнні λ_1, якія адносяцца да сальватаванага іона Cu^{2+}, прыведзены ў табл. 25.4; пры гэтым эфектыўны зарад іона $z = 7{,}85$, адлегласць паміж кропкавым дыполем ліганда і іонам медзі (па даных рэнтгенаўскага аналізу) $r \approx 0{,}2$ нм,

Табл. 25.4. **Даўжыні хваль максімуму паласы паглынання ў залежнасці ад велічыні дыпольнага моманту ліганда пры $r = 0{,}2$ нм**

$\mu \cdot 10^{+30}$, Кл·м	Даўжыня хвалі λ_1, м·10^7			
	плоскі квадрат	тэтраэдр	пірамiда з квадратнай асновай	актаэдр
6,15	16,2	71,8	22,0	33,9
6,68	14,9	66,0	20,2	31,3
10,02	9,9	43,9	13,5	20,7
13,36	7,4	33,0	10,1	15,5
16,70	5,9	26,4	8,1	12,5
20,04	5,0	22,0	6,7	10,4

$\mu_{H_2O} = 6{,}15 \cdot 10^{-30}$ Кл·м, а $\mu_{NH_3} = 2{,}80 \cdot 10^{-30}$ Кл·м. Аднак пры ўтварэнні комплексаў дыпольныя моманты лігандаў павінны быць істотна большымі з-за палярызацыі, ступень жа гэтага ўзрастання ацаніць цяжка з-за наяўнасці ў комплексе моцных палёў. Таму разлік зроблены для інтэрвалу значэнняў μ ад $6{,}15 \cdot 10^{-30}$ да $20 \cdot 10^{-30}$ Кл·м.

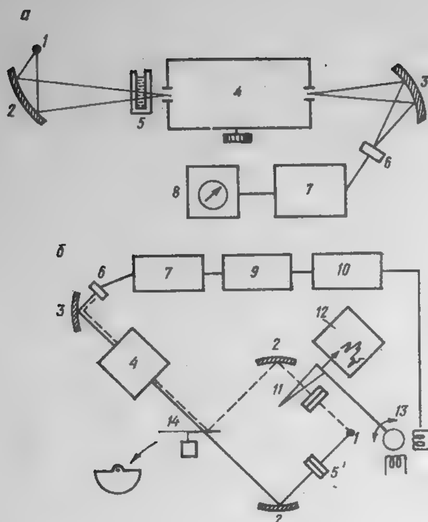
Эксперыментальныя значэнні даўжыні хвалі λ_1 максімуму паласы паглынання для аквакомплексу $\{Cu^{2+}\}_{aq}$ — $7{,}9 \cdot 10^{-7}$ м, амінакомплексу $\{Cu\}_{NH_3}$ у водным растворы — $5{,}9 \cdot 10^{-7}$ м і ў вадкім аміяку — $6{,}4 \cdot 10^{-7}$ м. Пры параўнанні з разліковымі данымі, прыведзенымі ў дадатку II, бачым, што супадзенні маюць месца толькі ў выпадку мадэлі плоскага квадрата (у інтэрвале значэнняў μ ад

$10{,}02 \cdot 10^{-30}$ да $16{,}7 \cdot 10^{-30}$ Кл · м) і часткова для мадэлі піраміды з квадратнай асновай. Гэты прыклад таксама паказвае магчымасці структурнага аналізу па электронных спектрах паглынання ў хіміі каардынацыйных злучэнняў.

25.7. ПРЫМЯНЕННЕ ІНФРАЧЫРВОНЫХ СПЕКТРАЎ І СПЕКТРАЎ КАМБІНАЦЫЙНАГА РАССЕЯННЯ

ІЧ-спектраскапія, у аснове якой ляжаць рэгістрацыя і аналіз вагальных (або вагальна-вярчальных) спектраў, мае справу галоўным чынам з вывучэннем малекулярных спектраў паглынання і адбіцця. Пры вывучэнні вагальных і вярчальных спектраў выкарыстоўваюць пераважна метады абсарбцыйнай спектраскапіі. Для атрымання спектраў паглынання неабходна невялікая колькасць даследуемага рэчыва, якое можа знаходзіцца практычна ў любым агрэгатным стане, пры тэмпературы і ціску, што змяняюцца ў шырокім дыяпазоне, рэчыва можа быць афарбаваным або непразрыстым у бачнай вобласці спектра. Такая разнастайнасць магчымых умоў робіць абсарбцыйную ІЧ-спектраскапію каштоўным і даступным метадам фізіка-хімічнага даследавання.

ІЧ-спектры паглынання вымяраюць з дапамогай ІЧ-спектрометраў розных тыпаў. Прынцыповая схема адна- і двухпрамянёвага ІЧ-спектрометраў паказана на рыс. 25.7.1. Выпраменьванне ад крыніцы з бесперапынным спектрам праходзіць праз кювету з даследуемым рэчывам, кювету параўнання з растваральнікам у двухпрамянёвым прыборы і накіроўваецца на ўваходную шчыліну монахраматара. Пасля праходжання праз прызмы або адбіцця ад дыфракцыйнай рашоткі монахраматара разгорнуты ў спектр светлавы паток праз выхадную шчыліну паслядоўна, пры сканіраванні па λ, трапляе ў прыёмнік выпраменьвання, якіператварае прыняты аптычны сігнал у электрычны і пасылае яго ва ўзмацняльнік і вымяральны прыбор. У двухпрамянёвым спектрафатометры прадугледжана дадатковая прылада (сінхронны дэтэктар, узмацняльнік магутнасці і пераўтваральнік, самапішучы і рэгулюючы механізм), якая дазваляе з дапамогай перамяшчаемага фотаметрычнага кліна ўраўноўваць светлавыя патокі, што ідуць праз кюветы, і аўтаматызаваць запіс спектра. Двухпрамянёвыя ІЧ-спектрометры выкарыстоўваюць для запісу спектраў паглынання раствораў, пры гэтым з паглынання раствору аўтаматычна вылічваецца паглынанне растваральніка.



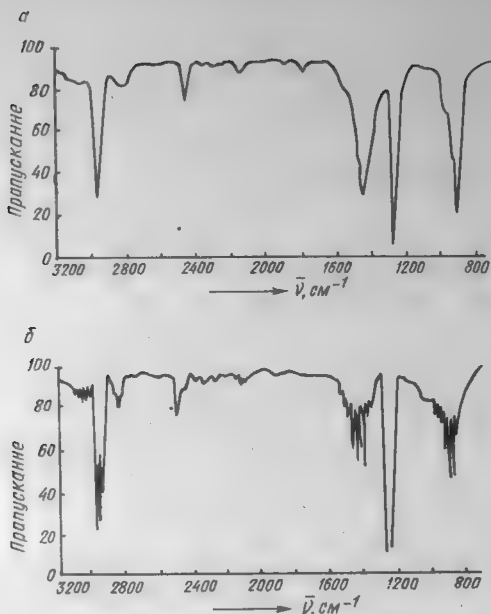
Рыс. 25.7.1. Схематычны відарыс ІЧ-спектрометраў аднапрамянёвага *(а)* і двухпрамянёвага *(б)* тыпаў:

1 — крыніца суцэльнага спектра; 2 — люстэрка асвятляльніка; 3 — люстэрка кандэнсатара; 4 — монахраматар; 5 — адсарбцыйная кювета; 6 — прыёмнік выпраменьвання; 7 — узмацняльнік; 8 — вымяральны прыбор; 9 — фазавы (сінхронны) дэтэктар; 10 — узмацняльнік магутнасці і ператваральнік; 11 — фотаметрычны клін; 12 — пяро самапісца; 13 — серваматор; 14 — люстэркавы абцюратар.

У якасці прыкладу на рыс. 25.7.2 прыведзены ІЧ-спектры вадкага і газападобнага ёдзістага метылу CH_3I. Адрозненне ў іх спектрах заключаецца ў тым, што ў газе на вагальны спектр *а* накладваецца тонкая вярчальная структура *б*.

Монахраматары ІЧ-спектрометраў маюць люстраную оптыку (парабалічныя і сферычныя люстэркі). Дыспергуючым устройствам у іх з'яўляюцца прызмы і дыфракцыйныя рашоткі, якія называюцца эшэлетамі. У вобласці даўжынь хваль 10^{-6}—10^{-4} м выкарыстоўваюць прызмы з розных матэрыялаў, а ў далёкай ІЧ-вобласці (ад 10^{-4} да 10^{-3} м) — толькі дыфракцыйныя рашоткі. Матэрыялы, што ўжываюцца для вырабу прызмы ІЧ-спектрометраў, і адпаведныя ім рабочыя вобласці спектра прыведзены ў табл. 25.5.

Газападобныя прадукты, аналізуемыя з дапамогай ІЧ-спектраскапіі, патрабуюць спецыяльных кювет з доўгімі шляхамі паглынання. Вадкасці даследуюць у кюветах, выраблених з таго ж матэрыялу, што і прызмы, або з такіх



Рыс. 25.7.2. ІЧ-спектр CH_3I;
а — вадкі ёдзісты метыл, *б* — газападобны.

Табл. 25.5. **Прызмы ІЧ-спектрометраў**

Матэрыял	Вобласць спектра, м
Шкло	$7{,}5\cdot10^{-7}$—$2{,}2\cdot10^{-6}$
Кварц	$2{,}2\cdot10^{-6}$—$3{,}0\cdot10^{-6}$
CaF_2 або LiF	$2{,}5\cdot10^{-6}$—$5{,}5\cdot10^{-6}$
KBr і NaCl	$5{,}5\cdot10^{-6}$—$2{,}5\cdot10^{-5}$
CsBr	$2{,}5\cdot10^{-5}$—$3{,}5\cdot10^{-5}$
CsI	$3{,}0\cdot10^{-5}$—$5{,}0\cdot10^{-5}$

матэрыялаў, як AgCl, CaI_2, BaI_2 і інш. Узоры цвёрдых рэчываў для запісу спектраў паглынання патрабуюць спецыяльных спосабаў падрыхтоўкі. Адзін з іх заключаецца ў тым, што ўзятае для ўзору тонкарасцёртае рэчыва змешваюць з парафінавым маслам (або гексахлорбутадыенам) і атрыманую пасту тонкім слоем наносяць паміж пласцінамі з хларыду натрыю або іншых аптычных матэрыялаў. Другі распаўсюджаны метад — прэсаванне галагенідаў шчолачных металаў (часцей браміду калію) з пры-

месямі вывучаемага рэчыва да ўтварэння празрыстага тонкага дыска.

Агрэгатны стан істотна ўплывае на ІЧ-спектр рэчыва. Акрамя адрознення, звязанага з тонкай вярчальнай структурай, як гэта было паказана на прыкладзе CH_3I (гл. рыс. 25.7.2), вядомы выпадкі, калі ў спектры кандэнсаванага прадукту з'яўляецца больш палос паглынання, чым у газападобным, а частоты паглынання захаваных палос змяняюцца. У якасці прыкладу ў табл. 25.6 прыведзены частоты нармальных ваганняў газападобнай і крышталічнай SO_2.

Табл. 25.6. **Частоты нармальных ваганняў SO_2**

Стан	Частоты, $см^{-1}$		
	ν_1	ν_2	ν_3
Крышталь	1151	518	1362
Газ	1144	528	1322, 1310

Зрушэнне частот ваганняў тлумачыцца тым, што ў малекулярных крышталях узнікае міжмалекулярнае ўзаемадзеянне, якое практычна адсутнічае ў газе. І чым яно больш моцнае, тым больш істотнае зрушэнне частот. Паяўленне дадатковых палос у спектры крышталёў можа быць абумоўлена расшчапленнем выраджаных частот пры паніжэнні лакальнай сіметрыі ў выніку ўзаемадзеяння ваганняў часціц у рашотцы і па іншых прычынах. На гэтыя асаблівасці ў шэрагу выпадкаў накладваецца ўзаемадзеянне раствораных рэчываў з малекуламі растваральніка (напрыклад, за кошт узнікнення вадародных сувязей), што прыводзіць да зрушэння палос паглынання, змянення іх контуру і інтэнсіўнасці.

ІЧ-спектрафотаметрыю выкарыстоўваюць для колькаснага вызначэння ўтрымання паглынаючых ІЧ-выпраменьванне кампанентаў у растворы на аснове закону Бугера — Ламберта — Бера (гл. раздзел 25.6). Найбольш распаўсюджаныя вобласці прымянення ІЧ-спектраскапіі — ідэнтыфікацыя злучэнняў і вывучэнне малекулярных структур.

Дапусцім, што даследуемае рэчыва — вядомае злучэнне. Параўнанне ІЧ-спектра гэтага рэчыва са стандартам дазваляе надзейна ідэнтыфікаваць яго. Так, прысутнасць малекул вады ва ўзоры рэчыва выяўляюць па

дзвюх характарыстычных палосах у ІЧ-спектры паглынання — у вобласці 3600—3200 і 1650 $см^{-1}$. Калі вада знаходзіцца ў клатратнай форме, то да гэтых дзвюх палос паглынання дабаўляецца яшчэ адна — пры 600—300 $см^{-1}$. Калі малекулы вады знаходзяцца ў каардынацыйнай сферы іонаў металу, то могуць з'явіцца палосы паглынання ў вобласці 900—400 $см^{-1}$, якія адпавядаюць затармажанаму вярчэнню малекул вады (вібрацыйныя частоты). Па характару змянення інтэнсіўнасці некаторых палос можна таксама меркаваць аб ступені чысціні самых розных рэчываў.

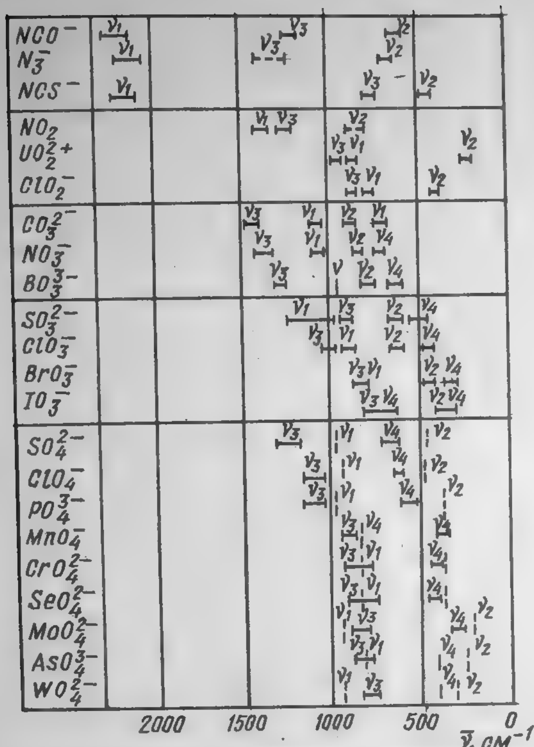
Як было адзначана вышэй, пры аналізе ІЧ-спектраў выкарыстоўваюць уяўленне аб групавых ваганнях. Устаноўлена нязменнасць частот ваганняў некаторых функцыянальных груп незалежна ад уваходжання іх у склад розных злучэнняў. Напрыклад, у вобласці вышэй 2500 $см^{-1}$ большасць асноўных частот абумоўлена валентнымі ваганнямі сувязей з атамамі вадароду, валентнае ваганне гідраксагрупы O—H мае месца ў вобласці 3600 $см^{-1}$, утварэнне вадародных сувязей паніжае частату і пашырае паласу паглынання і г. д. Характарыстычныя частоты ваганняў некаторых функцыянальных груп прыведзены на рыс. 25.7.3.

Ужо адзначалася, што ІЧ-спектры газаў маюць тонкую вярчальную структуру (гл. рыс. 25.7.2), якая абумоўлена наяўнасцю адначасова з вагальнымі і вярчальных пераходаў. У якасці прыкладу на рыс. 25.7.4 прыведзена вагальна-вярчальная паласа ІЧ-спектра паглынання газападобнага метану CH_4, якая мае $P — Q — R$-структуру, звязаную з правіламі адбору вярчальных пераходаў пры дадзеным вагальным пераходзе, а менавіта: для P-галіны $\Delta j = -1$, для Q- і R-галін адпаведна 0 і +1.

У якасці прыкладу выкарыстання ІЧ- і КР-спектраў для вызначэння структур неарганічных злучэнняў разгледзім злучэнне NSF_3 і прывядзём некаторыя магчымыя структуры гэтай малекулы:

частоты	ν_1	ν_2	ν_3	ν_4	ν_5	ν_6
NSF_3	1515	775	521	811	429	442

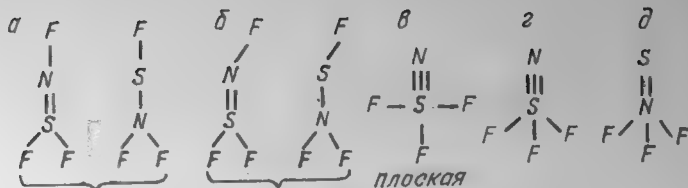
Дослед паказвае, што ІЧ-спектр злучэння NSF_3 утрымлівае шэсць інтэнсіўных палос паглынання, якія можна аднесці да ваганняў, прыведзеных на рыс. 25.7.5, *а—д*, фрагментаў розных структур. Аднак частоты ν_1, ν_2, ν_3, ν_5 маюць P-, Q- і R-галіны. Гэта дазваляе аднесці малекулу NSF_3 да тыпу сіметрычных ваўчкоў, што маюць структуру



Рыс. 25.7.3. Дыяпазоны ІЧ-частот некаторых найбольш распаўсюджаных неарганічных іонаў.

Рыс. 25.7.4. Вярчальна-вагальная паласа метану.

г або *д*. На аснове даных даследавання мікрахвалевага спектра і мас-спектра быў выбраны варыянт *г*, паколькі



Рыс. 25.7.5. Дапускаемыя структуры NSF_3.

знойдзены такім шляхам невялікі момант інерцыі NSF_3 нельга было растлумачыць, не дапусціўшы, што найбольш цяжкі атам серы размешчаны каля цэнтра масы.

Глава 26. БУДОВА ІОННЫХ КРЫШТАЛЁЎ

Крышталехімічныя структуры і іх тыпы. Іонны тып крышталічнай рашоткі. Энергія іонных крышталёў. Палярызацыя іонаў. Правілы Фаянса.

26.1. КРЫШТАЛЕХІМІЧНЫЯ СТРУКТУРЫ І ІХ ТЫПЫ

Тэндэнцыя атамаў аднаго або розных элементаў да ўзаемнага прыцяжэння прыводзіць да ўзнікнення хімічнай сувязі і ўтварэння малекул хімічных злучэнняў. Аднак гэтым сілы ўзаемнага сцяжэння часціц не вычэрпваюцца. Малекулы злучэнняў валодаюць здольнасцю ўзаемадзейнічаць паміж сабой і ўтвараць кандэнсаваныя прадукты, вадкія або цвёрдыя. Няма ніводнага газу, які пры дастаткова нізкай тэмпературы і высокім ціску не пераходзіў бы ў кандэнсаваны стан. Пры гэтым калі сілы сцяжэння газападобных малекул слабыя, то кандэнсацыя рэчыва не змяняе прыметна энергіі сувязей унутры малекул. Калі сілы сцяжэння малекул вялікія, то ў кандэнсаваным прадукце энергіі сувязей у малекулах істотна змяняюцца. Павелічэнне энергіі сцяжэння малекул і змяншэнне энергіі ўнутрымалекулярных сувязей могуць прывесці да поўнага іх выраўноўвання. У гэтым выпадку ў кандэнсаваным прадукце цалкам знікнуць міжмалекулярныя межы і атрымаецца вадкае або цвёрдае рэчыва з вялікай трываласцю ўсіх сувязей, мала падобнае па сукупнасці ўласцівасцей на зыходнае газападобнае. Так, энергія ўнутрымалекулярных сувязей у вадкім і газападобным кіслародзе роўна 494 кДж/моль, а энергія міжмалекулярных

сувязей у цвёрдым кіслародзе — 7,3 кДж/моль, г. зн. у 68 разоў меншая. Гэтаму адпавядае малая розніца ў хімічных уласцівасцях цвёрдага, вадкага і газападобнага кіслароду. У якасці другога прыкладу разгледзім хларыд натрыю NaCl. Энергія сувязей у газападобных малекулах NaCl роўна 410 кДж/моль, а сумарная энергія сувязей у крышталях NaCl складае 644 кДж/моль. У крышталях NaCl няма не толькі малекул, але і атамаў, паколькі палярызацыя сувязей Na—Cl даведзена да 82%-й ступені іоннасці, у той час, як у малекулах NaCl ступень іоннасці сувязі роўная 57 %. Гэта азначае, што ўласцівасці крышталёў і малекул NaCl істотна адрозніваюцца паміж сабой.

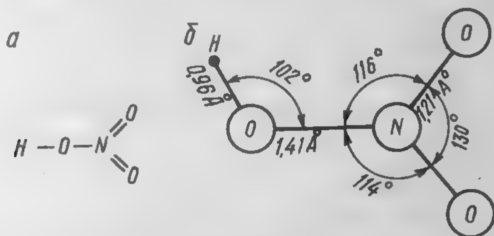
Калі ўявіць, што паміж газападобнымі малекуламі вады няма ніякіх сіл узаемадзеяння, то для дасягнення гэтым газам шчыльнасці лёду пры 0 °C спатрэбіўся б ціск каля $1{,}27 \cdot 10^{13}$ Па. Калі такое ж дапушчэнне зрабіць у адносінах да малекул NaCl, то для іх сціскання да шчыльнасці крышталёў хларыду натрыю ($d_{20} = 2{,}17$ кг/дм^3) спатрэбіўся б ціск каля $2{,}23 \cdot 10^{13}$ Па. Пры падобным дапушчэнні і тэмпературы 210 °C для кандэнсацыі малекулярнага кіслароду трэба было б усяго $2{,}08 \cdot 10^{12}$ Па. Прыведзеныя прыклады сведчаць аб тым, што пераход ад газападобнага стану да кандэнсаванага звязаны з затратай энергіі, а значыцца, і са змяненнем будовы гэтага рэчыва. Агульныя палажэнні вучэння аб хімічнай сувязі застаюцца справядлівымі таксама адносна вадкіх і цвёрдых рэчываў, але патрабуюць уліку шэрага дадатковых фактараў, характэрных толькі для кандэнсаванага стану. Таму для паўнаты ўяўленняў аб будове рэчыва неабходна разгледзець асаблівасці будовы кандэнсаванага асяроддзя і ў першую чаргу крышталёў.

Крышталямі называюць целы з раўнаважным, заканамерным, перыядычна паўтараемым размяшчэннем утвараючых іх часціц — іонаў, атамаў або малекул. Калі цэнтры цяжару гэтых часціц мысленна злучыць адрэзкамі прамых, то ўтвараецца прасторавая *перыядычная рашотка*, што атрымала назву *крышталічнай*. Цэнтры цяжару часціц знаходзяцца ў перасячэннях, або вузлах, крышталічнай рашоткі.

Структуру крышталёў вывучаюць у раздзелах прыродазнаўства, называемых крышталяфізікай і крышталяхіміяй. Зместам крышталяхіміі з'яўляецца ўстанаўленне залежнасці ўмоў утварэння і фізіка-хімічных уласцівасцей крышталёў ад іх структуры і саставу, вывучэнне

энергетыкі і высвятленне прыроды хімічнай сувязі ў крышталях. Асноўны метад даследавання ў крышталяхіміі — рэнтгенаструктурны аналіз, які выкарыстоўвае з'яву дыфракцыі рэнтгенаўскага выпраменьвання на крышталях, адкрытую Лауэ і інш. (1912). У апошнія дзесяцігоддзі шырокае распаўсюджанне атрымалі метады *электронаграфіі* (дыфракцыя хуткалятучых электронаў на крышталічнай рашотцы) і *нейтронаграфіі* (дыфракцыя марудных, цеплавых нейтронаў на крышталях). Кожны з гэтых метадаў валодае спецыфікай прымянення, таму сукупнасць іх дазваляе праводзіць структурныя даследаванні ўзораў самых розных рэчываў, якія істотна адрозніваюцца па сваёй прыродзе.

Крышталічныя структуры хімічных злучэнняў значна больш складаныя за структуры малекул. Калі графічная формула газападобнай малекулы сернай кіслаты дастаткова поўна перадае яе сапраўдную структуру (рыс. 26.1.1),

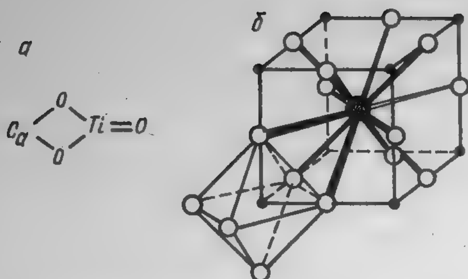


Рыс. 26.1.1. Структура газападобнай малекулы азотнай кіслаты: *а* — фармальная (штрыхавая схема); *б* — сапраўдная структура.

то такі ж фармальны прыём у адносінах да крышталічных злучэнняў у значнай ступені губляе свой сэнс. Гэта лёгка паказаць на прыкладзе мінералу пераўскіту $CaTiO_3$, графічная формула і фрагмент сапраўднай структуры якога прыведзены на рыс. 26.1.2. Таму ўведзены паняцці крышталехімічных структурных формул, што ўлічваюць каардынацыйныя лікі атамаў у рашотцы. Так, структурная формула крышталічнага хларыду натрыю — $[NaCl_{6/6}]^{3\infty}$, дзе ніжні індэкс указвае на КЛ натрыю і хлору, верхні — на трохмерную паўтаральнасць гэтага прасторавага рысунка.

У табл. 26.1 прыведзены прыклады іншых крышталехімічных структурных формул.

Крышталічныя рашоткі па характару хімічных сувязей утвараючых іх часціц падзяляюцца на атамныя, іонныя,



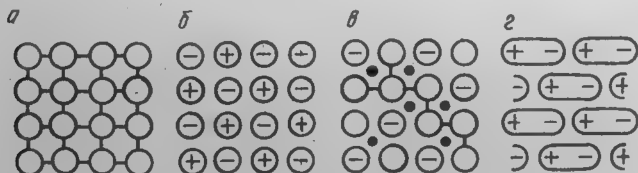
Рыс. 26.1.2. Фрагмент (ячэйка) крышталічнай рашоткі мінералу пераўскіту $CaTiO_3$:

а — графічная формула; *б* — структура фрагмента, што паўтараецца ў крышталічнай рашотцы $CaTiO_3$ (атам кальцыю — вялікі чорны кружок, атамы тытану — маленькія чорныя кружкі, атамы кіслароду — светлыя кружкі).

Табл. 26.1. **Крышталехімічныя структурныя формулы некаторых злучэнняў**

Злучэнне	Крышталехімічная структурная формула	Тлумачэнні да структуры
CsCl	$[CsCl_{8/8}]^{3\infty}$	$КЛ_{Cs}=КЛ_{Cl}=8$
CaF_2	$[CaF_{8/4}]^{3\infty}$	$КЛ_{Ca}=8$, $КЛ_F=4$
PBr_5	$[PBr_4^+]Br^-$	
PCl_5	$[PCl_4^+][PCl_6^-]$	
$CaTiO_3$	$Ca[TiO_{6/2}]^{3\infty}$	$КЛ_{Ca}=12$, $КЛ_{Ti}=6$, $КЛ_O=2$

металічныя і малекулярныя. Прынцыповая схема такіх рашотак паказана на рыс. 26.1.3. Для крышталічных рашотак з атамнай структурай характэрна наяўнасць у вузлах атамаў, трывала звязаных паміж сабой валентнымі сувязямі. Крышталі такога тыпу валодаюць высокай тэмпературай плаўлення, вялікай цвёрдасцю і крохкасцю.



Рыс. 26.1.3. Тыпы крышталічных рашотак:

а — атамная; *б* — іонная; *в* — металічная; *г* — малекулярная.

Прыкладам крышталёў з атамнай структурай можа служыць дыямент.

Рашоткі з іоннай структурай утрымліваюць у вузлах іоны, якія электрастатычна ўзаемадзейнічаюць. Крышталі з падобнай структурай маюць некалькі меншую тэмпературу плаўлення і цвёрдасць, але большую крохкасць. Прыкладам крышталёў з іоннай структурай з'яўляецца кухонная соль.

Для *рашотак з металічнай структурай* характэрна наяўнасць у вузлах акрамя атамаў таксама іонаў, якія ўтвараюцца за кошт адрыву электронаў. Атамы і іоны знаходзяцца ў стане бесперапыннага абмену электронамі, прычым гэты працэс адбываецца без затраты або вызвалення энергіі (у адзінку часу лік атамаў, што страцілі электроны, і іонаў, якія набылі іх, аднолькавы). У працэсе такога бесперапыннага абмену электронамі частка іх стацыянарна застаецца ў свабодным стане, утвараючы так званы «электронны газ». Наяўнасць электронаў, што свабодна перамяшчаюцца, а таксама іонаў і атамаў, якія дынамічна абменьваюцца імі, надае металічным крышталям спецыфічныя ўласцівасці: пластычнасць, электронную праводнасць, высокую цеплаправоднасць, металічны бляск, непразрыстасць. Спецыфіка структуры металічных крышталёў стварае ўмовы для вялікай разнастайнасці іх уласцівасцей. Так, тэмпература зацвярдзення ртуці —38,9 °C, у той час як вальфрам плавіцца толькі пры 3380 °C; натрый мяккі, як воск, а рэній з цяжкасцю можна апрацаваць інструментам, выраблёным са спецыяльных гатункаў сталі.

Рашоткі з малекулярнай структурай у вузлах утрымліваюць малекулы, звязаныя паміж сабой слабымі міжмалекулярнымі сувязямі, якія лёгка бурацца; таму малекулярныя крышталі, звычайна, легкаплаўкія і ўладаюць малой цвёрдасцю. Прыкладамі такіх крышталічных рэчываў могуць служыць крышталічны ёд ($t_{пл} = 113,4$ °C), у вузлах рашоткі якога знаходзяцца малекулы I_2; лёд з тэмпературай плаўлення 0 °C; крышталі CO_2, што плавяцца пад ціскам пры —57 °C, і інш.

Крышталічныя рэчывы, падобна вадкасцям і газам, могуць утвараць паміж сабой растворы. Вядома некалькі відаў цвёрдых раствораў: укаранення, замяшчэння і аднімання.

У *цвёрдых растворах укаранення* атамы растворанага элемента размяшчаюцца паміж атамамі крышталічнай рашоткі растваральніка. Звычайна такія растворы атрым-

ліваюцца пры растварэнні ў металах пераходных элементаў атамаў неметалаў з невялікімі атамнымі радыусамі (H, B, C, N, O). Іншым разам цвёрдыя растворы ўкаранення ўтвараюцца і на аснове хімічных злучэнняў (напрыклад, пры растварэнні Ni ў крышталічным злучэнні NiSb).

Цвёрдыя растворы замяшчэння ўтвараюцца ў выніку частковай замены некаторых атамаў крышталічнай рашоткі растваральніка на атамы раствoранага рэчыва. Прыкладам можа служыць сістэма NaCl + KCl, у ёй атамы хлору і атамы металу заканамерна чаргуюцца ў аб'ёме крышталя. Але вузлы рашоткі, прызначаныя для металічных атамаў, хаатычна размеркаваны паміж атамамі натрыю і калію.

Цвёрдыя растворы аднімання (або *дэфектныя структуры*) утвараюцца толькі на аснове хімічных злучэнняў, у крышталічнай рашотцы якіх ёсць вакансіі, г. зн. незанятыя вузлы, што хаатычна размеркаваны па аб'ёму крышталя і ствараюць эфект беспарадку, звязанага з утварэннем цвёрдага раствору аднімання. Прыкладам можа служыць аксід тытану TiO, у якога ёсць вакансіі як па кіслароду, так і па тытану. У выніку гамагенны цвёрды раствор аднімання ахоплівае шырокую вобласць саставаў ад $TiO_{0.6}$ да $TiO_{1.25}$. Пры гэтым у растворах з недахопам кіслароду ($TiO_{0.6}$—TiO) разам з двухвалентнымі атамамі тытану ёсць некаторая колькасць аднавалентных. А ў цвёрдых растворах з лішкам кіслароду (TiO—$TiO_{1.85}$) разам з атамамі двухвалентнага тытану ўтрымліваюцца трохвалентныя. Падобныя крышталічныя рашоткі ўтвараюць TaC, TiC, NbC, ZrC і VC, у якіх вакантнымі з'яўляюцца вузлы, па закону сіметрыі прызначаныя для атамаў вугляроду, але не занятыя імі. Аналагічная карціна назіраецца і ў злучэннях NiSb, CoS, FeSe.

26.2. ІОННЫ ТЫП КРЫШТАЛІЧНАЙ РАШОТКІ

Пяройдзем да энергетычнай характарыстыкі цвёрдага стану крышталёў з іоннай структурай. Іонныя крышталі ўтвараюцца атамамі элементаў, адны з якіх маюць невялікі іанізацыйны патэнцыял, а другія — валодаюць вялікай роднасцю да электрона. Характэрнымі прадстаўнікамі такіх крышталёў могуць служыць злучэнні атамаў шчолачных металаў і галагенаў (табл. 26.2.).

У якасці прыкладу разгледзім разлік энергіі іоннай крышталічнай рашоткі CsCl. Згодна з табл. 26.2, энергія,

Табл. 26.2. **Іанізацыйныя патэнцыялы атамаў шчолачных металаў і роднасць да электрона атамаў галагенаў**

$M = M^+ + e^-$	Іанізацыйны патэнцыял, эВ	$Э + e^- = Э^-$	Роднасць да электрона, эВ
Li	5,39	F	—3,62
Na	5,14	Cl	—3,82
K	4,34	Br	—3,54
Rb	4,18	I	—3,23
Cs	3,89	At	—

неабходная для атрымання 1 моля Cs^+ і 1 моля Cl^- са свабодных атамаў гэтых элементаў, роўная

$$\begin{array}{ll} (Cs) = (Cs^+) + e^-, & I_1 = 3{,}89 \text{ эВ}, \\ (Cl) = (Cl^-) - e^-, & I_0 = -3{,}82 \text{ эВ}, \\ \hline (Cs) + (Cl) = (Cs^+) + (Cl^-), & \Sigma I = +0{,}07 \text{ эВ}. \end{array} \qquad (26.1)$$

Атрыманы вынік азначае, што ўтварэнне іонаў Cs^+ і Cl^- з іх нейтральных атамаў з'яўляецца амаль атэрмічным працэсам, г. зн. працэсам, што ідзе з цеплавым эфектам, блізкім да нуля. З тэрмахімічных даных вядома стандартная цеплата ўтварэння крышталічнага CsCl з простых рэчываў

$$\frac{1}{2}(Cl_2) + [Cs] = [CsCl], \quad \Delta H_1^0 = -432{,}6 \text{ кДж},$$

а таксама цеплата ўтварэння з атамаў цвёрдага Cs і газападобнага Cl_2

$$(Cl) = \frac{1}{2}(Cl_2), \quad \Delta H_2^0 = -121{,}2 \text{ кДж};$$
$$(Cs) = [Cs], \quad \Delta H_3^0 = -78{,}2 \text{ кДж}.$$

Падсумоўваючы гэтыя ўраўненні з (26.1), атрымаем

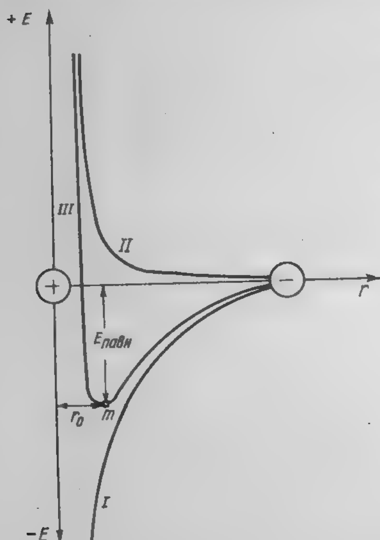
$$(Cs^+) + (Cl^-) = [CsCl], \quad \Delta H_4^0 = -638{,}3 \text{ кДж}.$$

Гэта значэнне і будзе энергіяй утварэння крышталічнай рашоткі CsCl з іонаў. Такі тэрмахімічны спосаб разліку энергіі іоннай рашоткі атрымаў назву *цыкла Борна — Габера*. Ён з'яўляецца ўскосным і патрабуе абавязковага ведання цеплаты ўтварэння дадзенага крышталічнага рэчыва з простых рэчываў.

Тэарэтычны метад разліку заснаваны на выкарыстанні электрастатычнай мадэлі. Утвораныя па рэакцыі (26.1) іоны процілеглага знаку павінны прыцягвацца ў адпаведнасці з законам Кулона:

$$E'_{(r)} = -\frac{(Z_1e^-)(Z_2e^-)}{r}. \qquad (26.2)$$

Тут $E'_{(r)}$ — патэнцыяльная энергія прыцяжэння іонаў, што знаходзяцца на адлегласці r; Z_1 і Z_2 — лікі элементарных адзінак зараду (e^-), якія нясуць на сабе іоны, што ўзаемадзейнічаюць. У выпадку Cs і Cl $Z_1 = Z_2 = 1$. Згодна з ураўненнем (26.2), пры збліжэнні іонаў, г. зн. пры змяншэнні r, энергія іх сцяжэння павінна змяншацца (рыс. 26.2.1), што было б строгім толькі ў выпадку кропкавых зарадаў. Паколькі гэта не так і іоны складаюцца з дадатна зараджанага ядра і адмоўна зараджанай электроннай абалонкі, пры дастатковым збліжэнні іонаў пачынаюць праяўляцца сілы ўзаемнага адштурхвання (паміж ядрамі і абалонкамі). Патэнцыяльная энергія такога адштурхвання



Рыс. 26.2.1. Крывыя патэнцыяльнай энергіі ўзаемадзеяння двух атамаў або супрацьлегла зараджаных іонаў:
$I - E'(r)$; $II - E''(r)$; $III - E(r) = E'(r) + E''(r)$.

$E''_{(r)}$, згодна з законам М. Борна, можа быць выражана суадносінамі

$$E''_{(r)} = \frac{B}{r^n}, \qquad (26.3)$$

дзе B — каэфіцыент адштурхвання Борна; n — паказчык ступені, звычайна блізкі да 9.

Патэнцыяльная энергія ўзаемадзеяння іонаў $E_{(r)}$ роўная суме сіл прыцяжэння (26.2) і адштурхвання (26.3):

$$E = E' + E'' = -\frac{Z_1 Z_2 e^2}{r} + \frac{B}{r^n}.$$

Пры змяншэнні адлегласці r паміж ядрамі іонаў энергія

$E'_{(r)}$ змяншаецца, а $E''_{(r)}$ узрастае. У выніку іх сума $E_{(r)}$ уяўляе экстрэмальную функцыю адлегласці r (рыс. 26.2.1). Мінімуму крывой у пункце m адпавядаюць раўнаважная між'ядзерная адлегласць r_0 і раўнаважнае значэнне энергіі сувязі $E_{\text{раўн}}$. Борнаўскі каэфіцыент адштурхвання B ва ўраўненні (26.3) можна вызначыць, калі ведаць, што ў мінімуме крывой (гл. рыс. 26.2.1) тангенс вугла нахілу датычнай роўны нулю:

$$\operatorname{tg}\alpha = \frac{dE_{(r)}}{dr} = 0.$$

Узяўшы вытворную ўраўнення (26.3), атрымаем

$$\left(\frac{dE_{(r)}}{dr}\right)_{r\to r_0} = \frac{Z_1Z_2e^2}{r_0^2} - \frac{nB}{r_0^{n+1}} = 0. \qquad (26.4)$$

Пры рашэнні ўраўнення (26.4) адносна борнаўскага каэфіцыента B знойдзем

$$B = \frac{Z_1Z_2e^2r_0^{n-1}}{n}. \qquad (26.5)$$

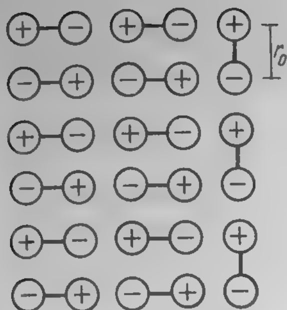
І нарэшце, пасля падстаноўкі выразу (26.5) у (26.3) атрымаем энергію сувязі на раўнаважнай адлегласці паміж двума іонамі:

$$E_{\text{раўн}} = -\frac{Z_1Z_2e^2}{r_0}\left(1-\frac{1}{n}\right). \qquad (26.6)$$

Каб перайсці ад энергіі сувязі паміж двума іонамі да энергіі 1 моль газападобных двухатамных малекул, трэба выраз (26.6) памножыць на агульны лік іонаў, г. зн. на лік Авагадра N_{A}:

$$E_{\text{мол}} = -\frac{Z_1Z_2e^2}{r_0}\left(1-\frac{1}{n}\right)N_{\text{A}}. \qquad (26.7)$$

Пры пераходзе да энергіі крышталічнай рашоткі неабходна ўлічыць усе тыя дадатковыя эфекты электрастатычнага прыцяжэння і адштурхвання, што ўзнікаюць пры збліжэнні малекул і ўтварэнні крышталя. Для разумення сэнсу гэтых эфектаў на рыс. 26.2.2 схематычна паказана гіпатэтычная плоская крышталічная рашотка, утвораная ў выніку збліжэння 15 двухатамных іонных малекул, прычым так, што ўсе 34 найкарацейшыя адлегласці паміж рознаіменна зараджанымі іонамі аднолькавыя і роўныя r_0, а паміж аднайменна зараджанымі іонамі па дыяганалі — $r_0\sqrt{2}$. Дапусцім, што злучэнне іонных малекул у крышталічную рашотку адбываецца без змянення



Рыс. 26.2.2. Схема кандэнсацыі іонных малекул і ўтварэння гіпатэтычнай плоскай іоннай крышталічнай рашоткі.

міжатамных сувязей і адлегласцей, тады пры разліку энергіі плоскай крышталічнай рашоткі, акрамя $15E_{\text{раўн}}$, якія маюць месца ў ізаляваных малекулах, неабходна ўлічваць $34E_{\text{раўн}}$ за кошт энергіі рашоткі:

$$E'_{\text{крышт}} = 15E_{\text{раўн}} + 34E_{\text{раўн}} = 49E_{\text{прыцяж}}.$$

Аднак пры такім збліжэнні малекул акрамя дадатковых сіл сцяжэння нараджаюцца і сілы адштурхвання, што дзейнічаюць па дыяганалях ячэек паміж аднайменна зараджанымі іонамі. Як паказана на рыс. 26.2.2, ёсць 40 такіх найбольш кароткіх прамежкаў. Дыяганалі квадратаў большыя за стораны квадратаў r_0 у $\sqrt{2}$ разоў, таму энергія адштурхвання аднайменна зараджаных іонаў роўная $40E_{\text{раўн}}:\sqrt{2} = 28{,}3E_{\text{адшт}}$. Адсюль поўная энергія плоскай крышталічнай рашоткі

$$E''_{\text{крышт}} = 49E_{\text{прыцяж}} - 28{,}3E_{\text{адшт}} = 20{,}7E_{\text{раўн}}.$$

Узгадаем, што па ўмове задачы энергія 15 ізаляваных малекул складае $15E_{\text{раўн}}$. Адсюль адносіны энергіі крышталічнай рашоткі да простай сумы энергіі 15 зыходных малекул роўныя $20{,}7:15 = 1{,}38$. Гэта азначае, што крышталічная рашотка ў 1,38 разоў больш трывалая за асобныя малекулы. Варта адзначыць, што ў гэтай мадэлі ўлічвалася ўзаемадзеянне толькі блізкіх іонаў. Узаемадзеянне далёкіх іонаў значна слабейшае, яно ўносіць толькі невялікую папраўку ў шукаемую велічыню.

Такім чынам, калі вядома геаметрыя размяшчэння іонаў у крышталічнай рашотцы, то можна знайсці каэфіцыент, які дазваляе перайсці ад энергіі ізаляваных іонных малекул да энергіі крышталічнай рашоткі. Гэты каэфіцыент атрымаў назву *канстанты Мадэлунга* (A), з яго ўлікам ураўненне (26.7) прымае выгляд

$$E_{\text{крышт}} = \frac{Z_1 Z_2 e^2 A N_A}{r_0}\left(1 - \frac{1}{n}\right). \qquad (26.8)$$

У табл. 26.3 прыведзены канстанты Мадэлунга для крышталічных форм некаторых злучэнняў.

Табл. 26.3. **Канстанты Мадэлунга або значэнні A**

Злучэнне	Крышталехімічная структура	Канстанта Мадэлунга, (безразмерная)
NaCl	$[NaCl_{6/6}]^{3\infty}$	1,7475
CsCl	$[CsCl_{8/8}]^{3\infty}$	1,763
ZnS	$[ZnS_{4/4}]^{3\infty}$	1,638
CaF_2	$[CaF_{8/4}]^{3\infty}$	2,520
TiO	$[TiO_{6/3}]^{3\infty}$	2,408

Велічыня n ва ўраўненні (26.8) можа быць разлічана з ураўнення для сціскальнасці крышталя

$$\varkappa = \frac{18r_0^4}{Ae^2(n-1)}. \qquad (26.9)$$

Сціскальнасць крышталёў $\varkappa$ вызначаюць змяненнем іх аб'ёму V пад дзеяннем ціску p і выражаюць суадносінамі

$$\varkappa = -\frac{dV}{Vdp} \approx -\frac{\Delta V}{V\Delta p}.$$

Калі выбраць $\Delta p = 1$, то ўраўненне для сціскальнасці спросціцца:

$$\varkappa = -\frac{\Delta V}{V}.$$

Велічыня сціскальнасці крышталёў вельмі малая: напрыклад, для NaCl $\varkappa = 0{,}04$, а для дыяменту $\varkappa = 0{,}005$. Параметр n, разлічаны з дапамогай характарыстыкі сціскальнасці, прымае наступныя значэнні:

LiF	LiCl	LiBr	NaCl	NaBr
5,9	8,0	8,7	9,1	9,5

У табл. 26.4 прыведзены значэнні энергіі крышталічнай рашоткі, разлічаныя рознымі спосабамі.

Табл. 26.4. **Значэнні энергіі крышталічнай рашоткі некаторых галагенідаў шчолачных металаў, кДж/моль**

Злучэнне	Па ўраўненні (26.8)	Па тэрмахімічнаму цыклу (26.1)	Прамыя вымярэнні	Па ўраўненні (26.12)
NaCl	750	769	759	760
NaBr	713	734	736	728
NaI	668	690	695	680
KCl	683	704	—	687
KBr	655	672	669	660
KI	618	634	640	620

У 1932 г. М. Борн і Р. Майер увялі ўдакладненне ва ўраўненне (26.8) для разліку энергіі іоннай крышталічнай рашоткі:

$$E_{крышт} = \left[-\frac{Z_1 Z_2 e^2 A}{r} + C \exp \left(\frac{r}{\rho} \right) \right] N_A. \qquad (26.10)$$

Тут першае складаемае ўяўляе сабой энергію электрастатычнага прыцяжэння рознаіменна зараджаных іонаў. Другое складаемае характарызуе энергію адштурхвання, выраз для якой атрыманы з выкарыстаннем уяўленняў хвалевай механікі, згодна з якімі электронная шчыльнасць у атамах змяншаецца пры аддаленні ад ядра па экспаненцыяльным законе. У гэтым выразе C — пастаянная велічыня, падобная каэфіцыенту Борна B ва ўраўненні (26.3); ρ — таксама пастаянная велічыня, што адлюстроўвае ўласцівасці часціц, якія ўзаемадзейнічаюць. Як і пры вывадзе ўраўнення (26.8), тут выкарыстоўваюць умову $\frac{dE}{dr} = 0$. Значыцца,

$$\frac{dE}{dr} = 0 = \left[\frac{AZ_1 Z_2 e^2}{r_0^2} - \frac{C}{\rho} \exp \left(-\frac{r_0}{\rho} \right) \right] N_A,$$

адкуль

$$\exp \left(-\frac{r_0}{\rho} \right) = \frac{AZ_1 Z_2 e^2 \rho}{C r_0^2}.$$

Падставіўшы гэта ўраўненне ў (26.10), пры ўмове $r = r_0$, атрымаем ураўненне Борна — Майера:

$$E_{крышт} = -\frac{N_A A Z_1 Z_2 e^2}{r_0} \left[1 - \frac{\rho}{r_0} \right]. \qquad (26.11)$$

З даных па сціскальнасці крышталёў (26.9) было знойдзена, што велічыня ρ для большасці крышталічных рэчываў прыкладна аднолькавая і блізкая да $0{,}345 \cdot 10^{-10}$; здабытак $N_A e^2$ пры падстаноўцы ліку Авагадра і зараду электрона роўны 332; велічыня r_0 прымаецца роўнай суме іонных радыусаў, г. зн. $r_0 = r_к + r_А$. Значэнне канстанты Мадэлунга A ў двухкампанентных крышталях (напрыклад, крышталі NaCl) адносіцца менавіта да двух кампанентаў. У разліку на адзін кампанент трэба браць $1/2A$. Калі крышталічная рашотка такой жа кубічнай структуры ўтрымлівае $\sum m_i$ кампанентаў, то канстанта Мадэлунга для яе будзе роўна $A \sum m_i / 2$.

Шляхам падобных развaжанняў, прыняўшы структуру ўсіх крышталічных рэчываў кубічнай, А. Ф. Капусцінскі

(1943) вывеў прыблізную формулу для разліку энергіі іоннай крышталічнай рашоткі (велічыня $A = 1,7476$ характарызуе кубічную рашотку NaCl):

$$E_{\text{крышт}} = -\frac{290,1 Z_1 Z_2}{r_{M^+} + r_{X^-}}\left[1 - \frac{0,345}{r_{M^+} + r_{X^-}}\right]. \quad (26.12)$$

Разлік энергіі іонных крышталёў для галагенідаў шчолачных металаў з выкарыстаннем ураўнення (26.12), як гэта паказана ў табл. 26.4, дае вынікі, блізкія да эксперыментальных.

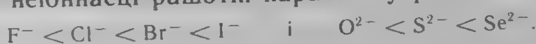
26.3. ПАЛЯРЫЗАЦЫЯ ІОНАЎ. ПРАВІЛЫ ФАЯНСА

Іонная мадэль будовы крышталёў цалкам апраўдвае сябе толькі ў адносінах галагенідаў шчолачных металаў, паколькі поўная іанізацыя атамаў не дасягаецца нават у гэтых злучэннях. У выніку частка электроннага воблака становіцца агульнай для іх, што стварае эфект частковай валентнай сувязі. Як правіла, чым вышэй у злучэннях энергія іанізацыі атамаў металу, тым менш іонным становіцца ўзаемадзеянне іх з атамамі неметалу. У выніку менш строгім атрымліваецца разлік энергіі рашоткі па ўраўненнях (26.8), (26.10) і (26.11). Для параўнання ў табл. 26.5 прыведзены значэнні крышталічнай рашоткі як разлічаныя па ўраўненні (26.11), так і атрыманыя эксперыментальна.

Табл. 26.5. **Значэнні энергіі крышталічнай рашоткі некаторых злучэнняў, кДж/моль**

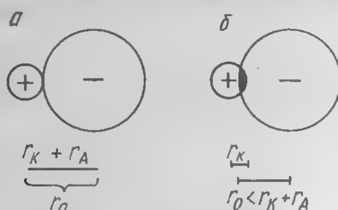
Злучэнне	Эксперымент	Разлік па ўраўненні (26.16)	Рознасць
AgF	—967	—870	96
AgCl	—916	—782	134
AgBr	—908	—757	151
AgI	—895	—736	159
MnF_2	—2770	—2745	25
FeF_2	—2912	—2753	159
NiF_2	—3046	—2916	130
SnS	—3615	—3427	188
SnSe	—3611	—3305	305

Як відаць з табл. 26.5, уплыў неіонных сіл счаплення на энергію рашоткі дастаткова вялікі. Устаноўлена, што ступень неіоннасці рашоткі нарастае ў радах



$$F^- < Cl^- < Br^- < I^- \quad \text{і} \quad O^{2-} < S^{2-} < Se^{2-}.$$

На рыс. 26.3.1, *а* паказаны гіпатэтычны выпадак утварэння злучэнняў з іонаў без перакрывання арбіталі. Як правіла, у злучэннях адбываецца частковае перакрыванне атамных арбіталей, і ўтварэнне прымесі валентнай сувязі звычайна прыводзіць да змяншэння між'ядзернай адлегласці паміж атамамі (рыс. 26.3.1, *б*). Гэта фармальна адпавядае скажэнню сферычнай формы іонаў, г. зн. зрушэнню цэнтру цяжару электроннай абалонкі іона адносна



Рыс. 26.3.1. Палярызацыя іонаў.

зараду ядра. Такім чынам, дэфармацыя іонаў пры іх узаемадзеянні павінна спадарожнічаць іх палярызацыі. Відавочна, іоны, што маюць вялікі зарад ядра і «тонкую» электронную абалонку, «прыціснутую» электрастатычнымі сіламі да ядра, павінны дэфармавацца слаба, але валодаць павышанай дэфармуючай, палярызуючай здольнасцю. Насупраць, адмоўна зараджаныя іоны, якія маюць адносна меншы дадатны зарад ядра і аб'ёмістую рыхлую электронную абалонку, павінны лёгка дэфармавацца пад уздзеяннем знешняга поля, г. зн. палярызавацца.

Менавіта гэты сэнс закладзены ў *чатырох правілах Фаянса:*

1) палярызуючая здольнасць катыёна павялічваецца са змяншэннем яго памераў (г. зн. ліку заселеных электронных арбіталей);

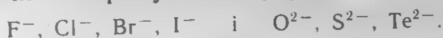
2) палярызуемасць аніёна расце з павелічэннем яго памераў (г. зн. ліку заселеных электронных арбіталей);

3) чым вышэй зарады катыёна і аніёна, тым большая палярызуючая здольнасць катыёна і палярызуемасць аніёна;

4) наяўнасць у іона электроннай канфігурацыі інертнага газу ўзмацняе экраніроўку зараду ядра і тым самым змяншае палярызуючую здольнасць катыёна і палярызуемасць аніёна.

З аналізу гэтых правіл вынікае, што ў перыядычнай

сістэме пры перамяшчэнні знізу ўверх і злева направа павялічваецца палярызуючая здольнасць катыёнаў і змяншаецца палярызуемасць аніёнаў. Так, палярызуючая здольнасць катыёнаў элементаў II перыяду ад Li да F узрастае настолькі інтэнсіўна, што толькі Li і Be выступаюць у злучэннях у якасці іонаў, усе ж астатнія элементы гэтага перыяду катыёнаў не ўтвараюць. Што тычыцца аніёнаў, то, згодна з правілам Фаянса, можна чакаць узмацнення іх палярызуемасці ў радах



$$F^-, Cl^-, Br^-, I^- \quad \text{і} \quad O^{2-}, S^{2-}, Te^{2-}.$$

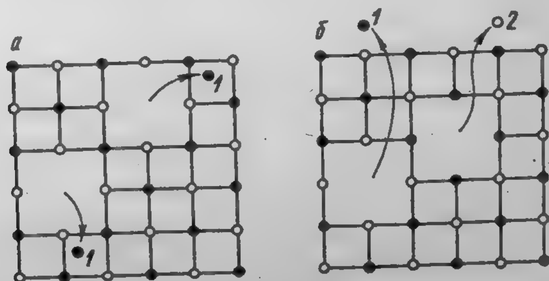
Глава 27. КРЫШТАЛІЧНЫЯ РАШОТКІ З ДЭФЕКТАМІ

Паўправаднікі *n*- і *p*-тыпаў. Металічныя рашоткі. Зонная тэорыя. Энергія металічнай рашоткі. Інтэрметалічныя злучэнні.

27.1. КРЫШТАЛІЧНЫЯ РАШОТКІ З ДЭФЕКТАМІ

Крышталічныя рашоткі, у якіх усе іоны без выключэння займаюць месцы ў адпаведнасці са структурным тыпам, лічаць ідэальнымі. У сапраўднасці, у выніку цеплавога руху часціц і шэрага іншых прычын любы стэхіяметрычны крышталь пры тэмпературах вышэй абсалютнага нуля абавязкова будзе недасканалым. Гэта недасканаласць праяўляецца ў наяўнасці так званых *дэфектаў*, якія могуць узнікаць двума шляхамі.

1. Некаторыя іоны пры зрушэнні адносна свайго раўнаважнага становішча трапляюць у міжвузеллі рашоткі, утвараючы іон укаранення. Пры гэтым у раўнаважным становішчы застаецца *вакансія* (рыс. 27.1.1, *а*). Такія



Рыс. 27.1.1. Віды дэфектаў у іонных крышталях:
1 — катыён; *2* — аніён.

адхіленні ад ідэальнасці атрымалі назву *дэфектаў па Фрэнкелю.*

2. Некаторыя дадатна і адмоўна зараджаныя іоны зрушваюцца аж да выхаду на паверхню крышталя (рыс. 27.1.1, *б*). Такія адхіленні крышталёў ад ідэальнасці атрымалі назву *дэфектаў па Шоткі.*

Дэфекты абодвух тыпаў звязаны з пераходам іонаў з ідэальнага стану ў разупарадкаваны, г. зн. працэсу ўтварэння дэфектаў адпавядае энергія

$$\Delta H^0 = [E_{\text{разуп}} - E_{\text{ід}}] > 0.$$

З другога боку, найбольш упарадкаваны стан ідэальнага крышталя надзелены меншай энтрапіяй $S_{\text{ід}}$, а разупарадкаваны — большай $S_{\text{разуп}}$, г. зн.

$$\Delta S^0 = [S_{\text{разуп}} - S_{\text{ід}}] > 0.$$

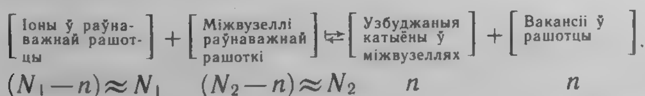
Пры выкарыстанні асноўнага ўраўнення тэрмадынамікі атрымаем, што на ўтварэнне 1 моля крышталя затрачваецца работа

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_T^0 - TS_T^0 = -RT \ln K,$$

адкуль

$$K = \exp\left(-\frac{\Delta G_T^0}{RT}\right).$$

Разгледзім дэфектную рашотку па Фрэнкелю на прыкладзе цвёрдага раствору дэфектаў (г. зн. разупарадкаваных катыёнаў і іх вакансій) у іоннай рашотцы (рыс. 27.1.1, *а*). Абазначым канцэнтрацыю разупарадкаваных катыёнаў і роўную ім канцэнтрацыю дэфектаў праз n. Канцэнтрацыю ўпарадкаваных іонаў у аб'ёме рашоткі абазначым N_1, а канцэнтрацыю магчымых міжвузелляў — N_2. Вядома, што лік дэфектаў у рашотках, блізкіх да ідэальных, вельмі малы ў параўнанні з лікам упарадкаваных іонаў, а таксама міжвузелляў у аб'ёме крышталя, г. зн. $n \ll N_1$ і $n \ll N_2$. У гэтым выпадку працэс утварэння дэфектаў па Фрэнкелю можна схематычна запісаць у выглядзе раўнавагі так:



$(N_1 - n) \approx N_1$ $\quad (N_2 - n) \approx N_2$ $\quad n$ $\quad n$

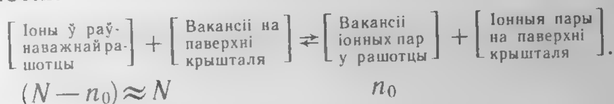
Выкарыстаўшы гэтыя даныя, запішам выраз для канстанты раўнавагі:

$$K=\frac{n^2}{N_1N_2}=\exp\left(-\frac{\Delta G_1^0}{RT}\right), \quad (27.1)$$

дзе ΔG_1^0 — энергія Гібса (работа) утварэння дэфектаў па Фрэнкелю; R — газавая пастаянная; T — тэмпература. Такім чынам, з ураўнення (27.1) знаходзім лік дэфектаў у аб'ёме 1 моля крышталя:

$$n=\sqrt{N_1N_2}\exp\left(-\frac{\Delta G_1^0}{2RT}\right).$$

Разгледзім у рамках аналагічнай мадэлі працэс утварэння дэфектаў па Шоткі. У гэтым выпадку, як адзін з варыянтаў, катыён і аніён могуць ствараць у крышталі парныя вакансіі, лік якіх у аб'ёме крышталя роўны n_0, а агульны лік іонных пар у раўнаважнай ідэальнай рашотцы N. Запішам схему працэсу ўтварэння дэфектаў па Шоткі:



Выкарыстаўшы гэту мадэль, атрымаем прыблізны выраз для канстанты раўнавагі:

$$K=\frac{n_0}{N}=\exp\left(-\frac{\Delta G_2^0}{RT}\right), \quad (27.2)$$

дзе ΔG_2^0 — энергія Гібса ўтварэння дэфектаў па Шоткі.

З ураўнення (27.2) знаходзім лік дэфектаў (канцэнтрацыю дэфектаў у аб'ёме 1 моля крышталя):

$$n_0=N\exp\left(-\frac{\Delta G_2^0}{RT}\right).$$

Пры параўнанні двух відаў дэфектаў, паказаных на рыс. 27.1.1, натуральна дапусціць, што катыёны, якія знаходзяцца ў міжвузеллях рашоткі *(а)*, з-за большай шчыльнасці акружэння адчуваюць на сабе значна большы эфект «выштурхвання», чым іоны на паверхні рашоткі *(б)*. Гэты эфект павінен залежаць ад зарадаў іонаў і іх памераў. Калі катыёны і аніёны блізкія па памерах, то эфект выштурхвання з міжвузелляў рашоткі павінен быць большы, чым з паверхні, г. зн.

$$\Delta G_1^0 \gg \Delta G_2^0,$$

тады справядлівы суадносіны $n \gg n_0$. Гэта азначае, што ў такіх рашотках дэфекты па Шоткі маюць перавагу ў па-

раўнанні з дэфектамі па Фрэнкелю. Прыкладам можа служыць фтарыд калію, радыусы іонаў якога блізкія па велічыні.

У іншых выпадках, калі радыусы іонаў істотна адрозніваюцца паміж сабой (звычайна катыёны меншыя за аніёны), суадносіны сіл мяняюцца. Калі катыёны малыя ў параўнанні з аніёнамі, то пераход першых у міжвузеллі не патрабуе такой вялікай затраты энергіі. Акрамя таго, невялікія па размерах катыёны, згодна з правілам Фаянса, валодаюць высокай палярызуючай здольнасцю, што ў выпадку перамяшчэння катыёна ў міжвузелле прыводзіць да выйгрыша энергіі за кошт палярызацыі акружаючых іонаў. У выніку маюць месца суадносіны $\Delta G_1^0 < \Delta G_2^0$ і $n < n_0$, што азначае перавагу дэфектаў па Фрэнкелю. Прыкладам такіх рашотак можа служыць AgBr, у крышталях якога пераважным з'яўляецца хаатычнае размеркаванне іонаў серабра. Пад дзеяннем электрычнага току дэфекты крышталічнай рашоткі (як іоны, так і вакансіі) могуць перамяшчацца па крышталі (вакансія пры гэтым эквівалентная іону процілеглага знака). Найбольш важным следствам існавання дэфектаў крышталічнай рашоткі з'яўляецца тлумачэнне прыроды *нестэхіяметрычных крышталёў. Нестэхіяметрычнымі называюць такія злучэнні, састаў якіх нельга выразіць цэлалікавымі стэхіяметрычнымі каэфіцыентамі.*

У якасці злучэнняў такога роду можна прывесці сістэму тытан — кісларод. Па меры далучэння невялікай колькасці кіслароду да металічнага тытану спачатку ўтвараецца аднародная крышталічная фаза, тып крышталічнай рашоткі якой застаецца нязменным у інтэрвале саставаў $TiO_{0-0,5}$ (вобласць гамагеннасці). Пры далейшым павелічэнні агульнага ўтрымання кіслароду з'яўляецца новая фаза — саставу $TiO_{0,88}$, маса якой будзе ўзрастаць, а маса фазы $TiO_{0,5}$ зніжацца. Як толькі ў працэсе павелічэння агульнага ўтрымання кіслароду знікае фаза $TiO_{0,5}$, пачынае змяняцца састаў другой фазы $TiO_{0,88}$, колькасць кіслароду ў якой можа манатонна ўзрастаць аж да $TiO_{1,20}$. Ва ўсім інтэрвале саставаў $TiO_{0,88-1,20}$ таксама назіраецца вобласць гамагеннасці з нязменным тыпам крышталічнай рашоткі, г. зн. спосаб размяшчэння атамаў тытану і кіслароду не змяняецца. Прычына гэтага заключаецца ў тым, што аксід тытану не мае строга вызначанага стэхіяметрычнага саставу, яго крышталі ўтвараюць кубічную структуру каменнай солі. Аднак у рашотцы аксіду, што ўтрымлівае па 1 молю тытану і кіслароду, застаюцца вакантнымі 15 %

пазіцый, прызначаных для атамаў тытану, і 15 % — для атамаў кіслароду. Пераважнае запаўненне першых або другіх вакансій і прыводзіць да змянення саставу ад $TiO_{0,88}$ да $TiO_{1,2}$ пры захаванні нязменнасці структурнага тыпу рашоткі.

Другім прыкладам злучэнняў нестэхіяметрычнага саставу служыць аксід жалеза FeO, які пры строгіх стэхіяметрычных суадносінах кампанентаў няўстойлівы. Устаноўлена, што аксід уяўляе сабой злучэнне, якое існуе ў інтэрвале гамагеннасці $Fe_{0,89-0,96}O$ (пры 1000 °C), прычым крышталі яго валодаюць дэфектнай структурай з прастораным размяшчэннем атамаў каменнай солі. Калі б усе вакансіі ў ім былі заняты роўным лікам атамаў жалеза і кіслароду, то атрымалася б злучэнне FeO. Аднак частка вакансій, прызначаных для атамаў жалеза, застаецца незанятай (напрыклад, пры саставе $Fe_{0,89}O$ не заняты 11 % пазіцый атамаў жалеза). У той жа час частка наяўных у структуры атамаў жалеза мае ступень акіслення 2+, а частка 3+, прычым атамы жалеза (III) і вакансіі ўтвараюць комплексы тыпу $\{Fe_2^{III}[\text{вакансія}]\}$ і нават больш складаныя $\{Fe_2^{III}[\text{вакансія}]\}_n$, якія ўяўляюць сабой «астраўкі» з сувязямі метал — метал.

27.2. ПАЎПРАВАДНІКІ *n*- і *p*-ТЫПАЎ

Усе нестэхіяметрычныя злучэнні можна ўмоўна падзяліць на чатыры групы нестэхіяметрыі (рыс. 27.2.1) з наступнымі характэрнымі асаблівасцямі структуры:

1) наяўнасць катыённых і адсутнасць аніённых вакансій (FeO, CoO, NiO, Cu_2O);

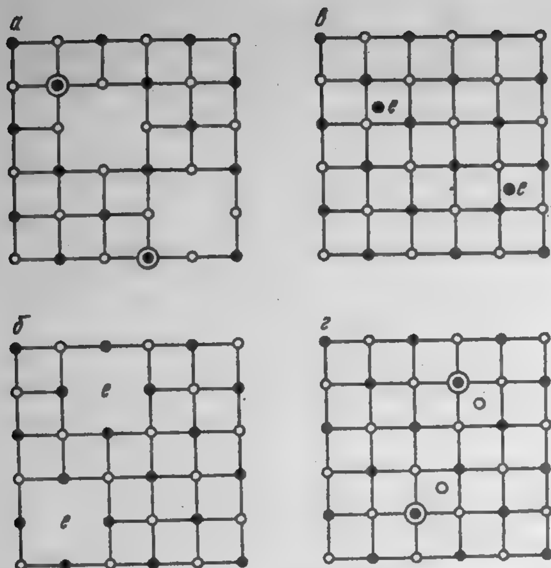
2) наяўнасць аніённых і адсутнасць катыённых вакансій (NaCl, KCl, KBr);

3) прысутнасць лішку катыёнаў, якія размяшчаюцца ў міжвузеллях (ZnO, CdO);

4) наяўнасць лішку аніёнаў, якія размяшчаюцца ў міжвузеллях (UO_2).

Паколькі крышталь электранейтральны, то наяўнасць катыённых вакансій або лішкавых аніёнаў у міжвузеллях (рыс. 27.2.1, *а, г*) павінна кампенсавацца тым, што некаторыя катыёны ў вузлах рашоткі маюць большы зарад, чым астатнія.

Гэтак жа лішак катыёнаў металу (рыс. 27.2.1, *в, г*) патрабуе прысутнасці свабодных электронаў. За кошт паглынання энергіі звонку такія электроны набываюць здольнасць перамяшчацца па міжвузеллях рашоткі, ства-



Рыс. 27.2.1. Тыпы рашотак нестэхіяметрычных злучэнняў:
а — вакансіі катыёнаў з зарадам +1, але некаторыя катыёны ў вузлах рашоткі маюць зарад +2; *б* — вакансіі аніёнаў з захопам электронаў *е*; *в* — катыёны ўкаранення з захопам электронаў *е*; *г* — аніёны ўкаранення, зарад якіх кампенсуецца часткай катыёнаў з зарадам +2.

раючы эфект *электроннай праводнасці*. З павышэннем тэмпературы лік дэфектаў, а значыцца, і лік свабодных электронаў (рыс. 27.2.1, *в, г*) павялічваецца, бо ён прапарцыянальны велічыні $\exp\left(-\frac{\Delta G^0}{RT}\right)$. Крышталі, якія валодаюць такой праводнасцю, называюць *паўправаднікамі*. Паўправаднікі з падобным спосабам праводнасці абазначаюць сімвалам n (тып n).

У нестэхіяметрычных крышталях (рыс. 27.2.1, *а, г*) пад уздзеяннем энергіі звонку становяцца магчымымі пераскокі электронаў ад катыёнаў з меншым дадатным зарадам на катыёны з большым зарадам. Гэтыя пераскокі электронаў эквівалентныя перамяшчэнню ў зваротным напрамку дадатных зарадаў («дадатных дзірак»). Паўправаднікі з такой праводнасцю адносяцца да тыпу p.

Першыя дзве групы рашотак з'яўляюцца пераважнымі і характарызуюцца дэфектамі па Шоткі. Для структур трэцяй групы характэрны дэфекты па Фрэнкелю, якія ўзнікаюць толькі пры вялікіх адрозненнях у радыусах

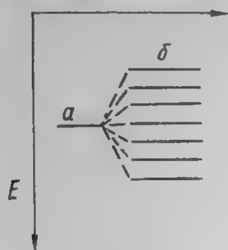
іонаў, што робіць рашотку падобнага тыпу менш распаўсюджанай. Радзей сустракаюцца рашоткі чацвёртага тыпу, таму што верагоднасць знаходжання аніёнаў у міжвузеллях вельмі малая.

27.3. МЕТАЛІЧНЫЯ РАШОТКІ. ЗОННАЯ ТЭОРЫЯ

Пяройдзем да разгляду ўласцівасцей і будовы *металічных крышталёў*. Металічны стан рэчыва істотна адрозніваe металы ад усіх астатніх рэчываў у цвёрдым і вадкім станах, што паслужыла падставай для ўвядзення спецыяльнага паняцця *металічнай сувязі*. І сапраўды, наяўнасць такіх якасцей, як металічны бляск, коўкасць (па азначэнні М. В. Ламаносава, метал — светлае цела, якое можна каваць), электронная праводнасць, высокая цеплаправоднасць і г. д., уласціва толькі металам. Прырода хімічнай сувязі ў металічных крышталях таксама прыметна адрозніваецца ад раней разгледжаных відаў сувязі. Каб растлумачыць электрычную праводнасць металаў, П. Друдзе (1900) і Х. Лорэнц (1916) прапанавалі тэорыю *электроннага газу*, якая добра тлумачыла закон Ома, суадносіны паміж цеплаправоднасцю і электрычнай праводнасцю металаў, часткова тэрмічную эмісію электронаў. Аднак уяўленне аб электронным газе ўтрымлівала ў сабе шэраг супярэчнасцей і не тлумачыла здавальняюча магнітныя ўласцівасці, залежнасць электрычнай праводнасці ад тэмпературы і інш.

У 1928 г. Зомерфельд паглыбіў тэорыю электроннага газу, звязаўшы яе з квантавай фізікай, што дазволіла растлумачыць тэрмаэлектрычныя патэнцыялы і ўстараніць супярэчнасці, што меліся ва ўяўленнях аб цеплаёмістасці, але пры гэтым заставаліся яшчэ не высветленымі залежнасці электрычнай праводнасці і цеплаправоднасці металаў ад тэмпературы, а таксама прычыны адрознення ва ўласцівасцях праваднікоў і ізалятараў. Гэтыя цяжкасці былі пераадолены ў выніку М. Брылюэнам, які, паклаўшы ў аснову ўяўленне аб хвалевай прыродзе электрона, развіў тэорыю руху электроннага газу ў перыядычным полі іонаў і атамаў крышталічнай рашоткі металаў. Перыядычнае поле ўласціва атамам многіх элементаў перыядычнай сістэмы, яго існаванне тлумачаць наяўнасцю ў кожным атаме дазволеных электронных арбіталей і дыскрэтных узроўняў энергіі. Аднак у атамаў металаў знешнія электроны параўнальна слаба ўтрымліваюцца полем ядра. Пры збліжэнні атамаў і ўтварэнні метaліч-

нага агрэгату энергетычныя ўзроўні іх валентных электронаў расшчапляюцца на шэраг падузроўняў, для якіх характэрна розная энергія. Схема такога расшчаплення паказана на рыс. 27.3.1. У выніку замест аднаго ўзроўню з'яўляецца серыя падузроўняў, што ў сукупнасці ўтвараюць *шырокую зону*.

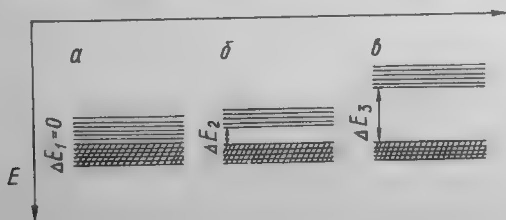


З рыс. 27.3.1 відаць, што пры расшчапленні энергетычнага ўзроўню атама ўтвараемыя падузроўні размяшчаюцца па зоне вышэй і ніжэй зыходнага ўзроўню.

Рыс. 27.3.1. Схема расшчаплення выраджанага энергетычнага ўзроўню ізаляванага атама пры фарміраванні металічнай рашоткі: а — выраджаны ўзровень; *б* — расшчапленне ўзроўню ў металічнай рашотцы.

Сказанае азначае, што запас энергіі элетрона, які знаходзіцца на самым верхнім расшчэпленым падузроўні, павінен быць большым, чым на нерасшчэпленым, г. зн. для адрыву такога электрона неабходна затраціць меншую энергію, чым калі б ён знаходзіўся на нерасшчэпленым атамным узроўні. Напрыклад, энергія іанізацыі (першы іанізацыйны патэнцыял) ізаляванага атама серабра роўна 7,574 эВ, у той час як энергія адрыву электрона з металічнага серабра складае толькі 4,7 эВ.

За кошт расшчаплення двух узроўняў атама ўтвараюцца дзве зоны. У атамаў неметалаў гэтыя зоны размяшчаюцца далёка адна ад адной (рыс. 27.3.2, *в*), а ў металаў блізка і нават перакрываюцца (рыс. 27.3.2, *а*). Заштрыхаваныя зоны запоўнены валентнымі электронамі, незаштрыхаваныя — «свабоднымі» электронамі (зона праводнасці). Электроны металу размяшчаюцца па падузроўнях



Рыс. 27.3.2. Схема энергетычных зон у атамах металаў, паўправаднікоў і ізалятараў.

зоны так, каб спачатку запаўняліся найбольш глыбока ляжачыя падузроўні, а па меры іх засялення — менш глыбокія (выкананне ўмовы імкнення сістэмы да мінімуму энергіі). У металаў, што маюць мала валентных электронаў, запоўненымі аказваюцца толькі найбольш глыбока ляжачыя падузроўні (на кожным не больш двух электронаў). Аднак суседнія падузроўні вельмі блізкія па энергіі, таму пераход электронаў з аднаго падузроўню на другі ажыццяўляецца лёгка, без затраты вялікай энергіі.

Неметалічныя структуры (гл. рыс. 27.3.2, *в*) адрозніваюцца ад металічных, паколькі ў атамаў, што іх утвараюць, запоўнены ўсе падузроўні валентнай зоны, а павелічэнне запасу энергіі электрона, дастатковае для яго пераходу ў наступную зону (зону праводнасці), патрабуе большай затраты энергіі ΔE_3. Напрыклад, для дыяменту гэта энергія складае 6 эВ. Пераадолець такі энергетычны бар'ер у звычайных умовах немагчыма, у сувязі з чым неметалы не валодаюць электроннай праводнасцю.

Згодна са схемай, паказанай на рыс. 27.3.2, *б*, паўправаднікі займаюць прамежкавае становішча паміж металамі і неметаламі. У іх, як і ў неметалаў, валентная зона цалкам запоўнена электронамі, але энергія ΔE_2, неабходная для пераходу электрона ў зону праводнасці, невялікая (напрыклад, для германію $\Delta E_2 = 0{,}7$ эВ, для крэмнію — 1,10 эВ). Таму крышталі такіх рэчываў пры нагараванні становяцца электраправоднымі. Пры зняцці знешняга поля электроны вяртаюцца ў ніжнюю, валентную зону, і крышталь зноў становіцца неправадніком. Рост электрычнай праводнасці з павелічэннем тэмпературы — адна з уласцівасцей, што адрознівае паўправаднікі (у металаў наадварот).

Зонная тэорыя найбольш поўна раскрывае розныя ўласцівасці металічных і паўправадніковых крышталёў і добра апісвае электрычную праводнасць металаў. Улік хвалевай прыроды электрона прыводзіць да высновы аб тым, што ўсякае парушэнне сіметрыі размяшчэння атамаў у металічным крышталі павінна прывесці да паніжэння электрычнай праводнасці. Такое парушэнне сіметрыі, скажэнне перыядычнасці крышталічнай рашоткі можа дасягацца павелічэннем тэмпературы (з-за ўзмацнення вагальнага руху атамаў), дабаўкамі легіравальных элементаў, механічнай апрацоўкай металу (коўка, працяжка).

Зонная тэорыя шырока выкарыстоўваецца для апісання фізічных уласцівасцей металаў.

27.4. ЭНЕРГІЯ МЕТАЛІЧНАЙ РАШОТКІ

Разгледзім пытанне аб энергіі крышталічнай рашоткі металу. Зробім дапушчэнне, што ў вузлах такой рашоткі знаходзяцца дадатна зараджаныя іоны (катыёны), якія нясуць зарад Ze (Z — валентнасць металу, e — зарад электрона) і маюць масу m, ■ ў аб'ёме крышталя (у міжвузеллях) раўнамерна размеркаваны электронны газ. У такой мадэлі цэнтр цяжару зараду электроннага газу павінен знаходзіцца паміж кожнымі двума катыёнамі, г. зн. на адлегласці $r/2$ ад усіх вузлоў рашоткі. Зыходзячы з гэтых умоў, энергія сцяжэння катыёнаў электронным газам

$$E=-\frac{AZ^2e^2N_A}{r/2}=-\frac{a}{r}, \qquad (27.3)$$

дзе A — канстанта Мадэлунга; N_A — лік Авагадра; $a=2AZ^2e^2N_A$.

Энергіі прыцяжэння ў рашотцы металу супрацьстаіць энергія адштурхвання, якую вызначаюць хаатычным рухам электроннага газу (сярэдняя скорасць электронаў у гэтым «газе» складае каля 100 км/с, што прыкладна ў 200 разоў перавышае сярэднюю скорасць цеплавога руху малекул у паветры). Такім чынам, можна прыняць, што энергія адштурхвання $E_{адшт}$ будзе роўная кінетычнай энергіі электроннага газу, якая, па даных кінетычнай тэорыі, можа быць звязана з міжатамнай адлегласцю r наступным чынам:

$$E_{адшт}=\frac{\gamma Z^{5/8}h^2N_A}{8m_er^2}=\frac{b}{r^2}, \qquad (27.4)$$

дзе γ — пастаянная, што залежыць ад тыпу крышталічнай рашоткі металу; h — пастаянная Планка; m_e — маса электрона; $b=\frac{\gamma Z^{5/8}h^2N_A}{8m}$.

Падсумоўваючы ўраўненні (27.3) і (27.4), атрымаем у разглядаемым прыбліжэнні поўную энергію крышталічнай рашоткі металу:

$$E_M=-\frac{a}{r}+\frac{b}{r^2}. \qquad (27.5)$$

Велічыня гэтай энергіі ў залежнасці ад змянення адлегласці r будзе праходзіць праз мінімум. Мінімуму энергіі адпавядае раўнаважная адлегласць r_0 паміж ядрамі атамаў. У пункце мінімуму крывой тангенс вугла нахілу да-

тычнай роўны нулю, або, што тое ж самае, $\frac{dE}{dr}=0$. Выкарыстаўшы гэту ўмову і ўзяўшы вытворную па міжатамнай адлегласці для ўраўнення (27.5), будзем мець

$$0=\frac{a}{r_0^2}-\frac{2b}{r_0^3}=\frac{1}{r_0^3}(ar_0-2b),$$

адкуль

$$b=\frac{a}{2}r_0. \qquad (27.6)$$

Падставіўшы выраз (27.6) у (27.5), атрымаем

$$E_{\text{М}}=-\frac{a}{2r_0}. \qquad (27.7)$$

З ураўнення (27.6) пасля падстаноўкі ў яго значэнняў a і b з выразаў (27.3) і (27.4) адпаведна можна вылічыць радыусы іонаў у рашотцы металаў:

$$\frac{r_0}{2}=-\frac{b}{2}=\frac{n^2\gamma}{16AmeZ^{1/3}}=1{,}31\frac{\gamma}{AZ^{1/3}}. \qquad (27.8)$$

Падставіўшы значэнне r_0 з ураўнення (27.8) у (27.7), атрымаем выраз для энергіі крышталічнай рашоткі шчолачных металаў:

$$E_{\text{М}}=-\frac{AZe^2N_{\text{А}}}{r_0}. \qquad (27.9)$$

У табл. 27.1 прыведзены вынікі такога разліку. Там жа для параўнання дадзены эксперыментальныя значэнні той жа энергіі рашоткі, атрыманыя сумесным рашэннем ураўненняў, што характарызуюць атамізацыю (сублімацыю) металу $\Delta H^0_{\text{субл}}$ і іанізацыю атамаў I_1:

$$\begin{array}{ll} [\text{M}]=(\text{M}) & \Delta H^0_{\text{субл}} \\ (\text{M})=(\text{M}^+)+1e^- & I_1 \\ \hline [\text{M}]=(\text{M}^+)+1e^- & \Delta H^0_{\text{субл}}+I_1 \end{array}$$

Табл. 27.1. **Параўнанне тэарэтычных $E'_{\text{М}}$ і эксперыментальных $E_{\text{М}}$ значэнняў энергіі крышталічнай рашоткі шчолачных металаў, кДж**

Метал	r_0, нм	$-E'_{\text{М}}$	Першы іанізацыйны патэнцыял I_1	$\Delta H^0_{\text{субл}}$ металу	$-E_{\text{М}}=$ $=\Delta H^0_{\text{субл}}+I_1$	$\Delta E=$ $=-(E'_{\text{М}}-E_{\text{М}})$
Li	0,308	749	519	163	682	67
Na	0,380	607	494	109	602	4
K	0,470	490	418	84	502	—13
Rb	0,496	464	402	79	481	—17
Cs	0,534	431	372	79	452	—21

Адсюль энергія ўтварэння рашоткі з газападобных катыёнаў і электронаў

$$E_{М} = -(\Delta H^0_{субл} + I_1).$$

Як відаць з табл. 27.2, для ўсіх металаў, акрамя літыю, разліковыя велічыні энергіі крышталічнай рашоткі блізкія да эксперыментальных. Гэта сведчыць аб дастатковай строгасці выбранай мадэлі іоннай металічнай рашоткі з электронным газам, які раўнамерна размеркаваны па аб'ёме крышталя. Аднак для металаў іншых груп перыядычнай сістэмы, акрамя шчолачных, разлік па формуле (27.9) прыводзіць да велічынь $E_{М}$, значна большых за эксперыментальныя $\left(\Delta H^0_{субл} + \sum I\right)$. З табл. 27.2 вынікае,

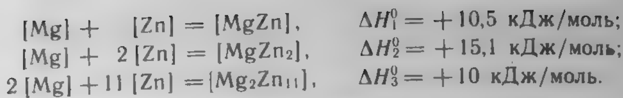
Табл. 27.2. **Параўнанне тэарэтычных $E'_{М}$ і эксперыментальных $E_{М}$ значэнняў энергіі крышталічнай рашоткі шчолачназямельных металаў, кДж**

Метал	r_0, нм	$E'_{М}$	I_1+I_2	$\Delta H^0_{субл}$	$E_{М}=\Delta H^0_{субл}+I_1+I_2$	$\Delta E=E'_{М}+E_{М}$
Be	0,224	982	4109	326	2975	1134
Mg	0,320	687	2184	151	2335	540
Ca	0,394	558	1732	176	1908	427
Sr	0,430	511	1611	163	1774	364
Ba	0,444	495	1523	192	1715	356

што значэнні энергіі крышталічнай рашоткі для шчолачназямельных металаў, вылічаныя па іоннай мадэлі, намнога перавышаюць эксперыментальныя. Гэта азначае, што ў шчолачназямельных металаў у адрозненне ад шчолачных у іонным узаемадзеянні прымаюць удзел не ўсе валентныя электроны. Чым вышэй дадатны зарад ядра і чым менш электронных слаёў мае атам, тым большая розніца паміж фактычнай энергіяй крышталічнай рашоткі і вылічанай па іоннай мадэлі. Вельмі вялікія разыходжанні $E'_{М}$ і $E_{М}$ сведчаць аб непрыгоднасці іоннай мадэлі для гэтых элементаў.

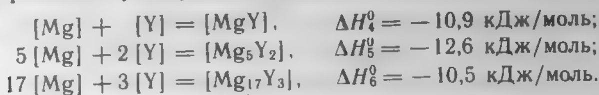
27.5. ІНТЭРМЕТАЛІЧНЫЯ ЗЛУЧЭННІ

Як правіла, састаў інтэрметалідаў не падпарадкоўваецца правілам фармальнай валентнасці, але гэтыя злучэнні ўтвараюць упарадкаваныя структуры з выразна выражанай індывідуальнасцю ўласцівасцей. У некаторых выпадках два металы могуць утвараць не адно, а некалькі злучэнняў, напрыклад:



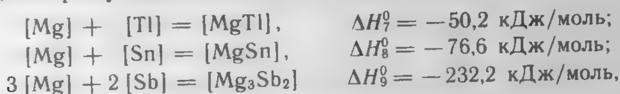
$$[Mg] + [Zn] = [MgZn], \quad \Delta H_1^0 = +10{,}5 \text{ кДж/моль};$$
$$[Mg] + 2[Zn] = [MgZn_2], \quad \Delta H_2^0 = +15{,}1 \text{ кДж/моль};$$
$$2[Mg] + 11[Zn] = [Mg_2Zn_{11}], \quad \Delta H_3^0 = +10 \text{ кДж/моль}.$$

Гэта прыклады эндатэрмічных працэсаў утварэння інтэрметалічных злучэнняў, якія набываюць устойлівасць толькі за кошт павелічэння энтрапіі пры пераходзе ад індывідуальных металаў да гетэразлучэнняў. Аднак часцей працэсы ўтварэння інтэрметалідаў экзатэрмічныя:



$$[Mg] + [Y] = [MgY], \quad \Delta H_4^0 = -10{,}9 \text{ кДж/моль};$$
$$5[Mg] + 2[Y] = [Mg_5Y_2], \quad \Delta H_5^0 = -12{,}6 \text{ кДж/моль};$$
$$17[Mg] + 3[Y] = [Mg_{17}Y_3], \quad \Delta H_6^0 = -10{,}5 \text{ кДж/моль}.$$

Устойлівасць інтэрметалічных злучэнняў залежыць ад ступені адрознення прыроды складаючых іх элементаў. У прыведзеных вышэй прыкладах інтэрметалічныя злучэнні магнію і цынку эндатэрмічныя таму, што гэтыя элементы знаходзяцца ў адной групе перыядычнай сістэмы. Насупраць, злучэнні магнію і ітрыю экзатэрмічныя, што тлумачаць прыналежнасцю іх да розных груп. З гэтых пазіцый зразумела, чаму такія камбінацыі элементаў, як



$$[Mg] + [Tl] = [MgTl], \quad \Delta H_7^0 = -50{,}2 \text{ кДж/моль};$$
$$[Mg] + [Sn] = [MgSn], \quad \Delta H_8^0 = -76{,}6 \text{ кДж/моль};$$
$$3[Mg] + 2[Sb] = [Mg_3Sb_2] \quad \Delta H_9^0 = -232{,}2 \text{ кДж/моль},$$

працякаюць з вялікай экзатэрмічнасцю ўзаемадзеяння.

Інтэрметалічныя злучэнні вельмі шматлікія і разнастайныя па ўласцівасцях. У аснове іх класіфікацыі ляжаць аб'ёмныя (найбольш выгадныя суадносіны аб'ёму атамаў, што ўтвараюць злучэнне), электронныя (камбінацыі элементаў, якія забяспечваюць строга вызначаную канцэнтрацыю электроннага газу ў метале), валентныя (камбінацыі металічных атамаў, што звязваюцца валентнымі сувязямі) і іншыя фактары.

Сярод інтэрметалідаў звычайна выдзяляюць *злучэнні Лавеса* пры ўтварэнні якіх важнае значэнне маюць суадносіны аб'ёмаў або радыусаў атамаў. Найбольш устойлівыя камбінацыі атрымліваюць пры суадносінах атамных аб'ёмаў у межах $V_A/V_B = 1/2$. Такія камбінацыі элементаў прыводзяць да ўтварэння найбольш шчыльна ўпакаваных структур інтэрметалічных злучэнняў саставу AB_2. Прыкладамі злучэнняў (фаз) Лавеса могуць служыць $MgCu_2$, $MgNi_2$, $MgZn_2$, TiTaCo, Cu_4MnSn, CuMgAl і інш.

Другой разнавіднасцю інтэрметалідаў трэба лічыць *электронныя злучэнні*, сэнс якіх варта растлумачыць. Лічаць, што ў металах, а таксама іх сплавах канцэнтрацыя

свабодных электронаў вызначаецца лікам валентных электронаў, які прыпадае на кожны атам металу. Вызначыць гэту канцэнтрацыю можна, калі поўны лік валентных электронаў у крышталі падзяліць на лік утвараючых яго атамаў. Мяркуюць, што ў металічных сістэмах, для якіх характэрна аднолькавая канцэнтрацыя электронаў, аднолькавыя сілы сувязей павінны забяспечыць утварэнне аднолькавых структур. Гэтыя ўяўленні часта спраўджваюцца. Так, усе шчолачныя металы ўтвараюць аднатыпныя крышталі аб'ёмна цэнтраваных кубоў і, як відаць з табл. 27.1, энергія гэтых рашотак мала змяняецца ў радзе Li—Cs. Такая ж з'ява мае месца і ў металічных сплавах. Напрыклад, β-латунь утрымлівае медзь і цынк у суадносінах 1:1, і з кожнай парай такіх атамаў у рашотцы звязаны два электроны цынку і адзін электрон медзі, г. зн. электронная канцэнтрацыя β-латуні CuZn роўная 3/2. Вядома нямала сплаваў і інтэрметалічных злучэнняў з падобнай электроннай шчыльнасцю, большасць з якіх валодае блізкімі ўласцівасцямі і структурай (аб'ёмна цэнтраваны куб).

Дастаткова распаўсюджаны інтэрметалічныя злучэнні з электроннымі канцэнтрацыямі 7/4 [$CuZn_3$] і 21/13 [Cu_5Zn_8], якія атрымалі назву *электронных* або *злучэнняў Юм — Розэры.* Іх утварэнне тлумачаць зоннай тэорыяй, згодна з якой кожнай устойлівай камбінацыі элементаў у дадзенай сістэме адпавядае некаторая гранічная электронная ёмістасць энергетычных узроўняў. Далейшае засяленне электронамі гэтых узроўняў становіцца немагчымым пры дасягненні акрэсленай канцэнтрацыі электронаў. Пасля дасягнення гэтай мяжы ўзнікае другі тып крышталічнай рашоткі.

Трэцяй разнавіднасцю інтэрметалічных злучэнняў трэба лічыць *валентныя злучэнні*, што ўтвараюцца пры дастатковым адрозненні хімічнай і фізічнай прыроды атамаў, якія ўзаемадзейнічаюць. Састаў такіх злучэнняў звычайна вызначаюць правілам валентнасці; іх уласцівасці нагадваюць уласцівасці солепадобных рэчываў. Для іх характэрны вялікія цеплавыя эфекты ўтварэння, паніжаная электрычная праводнасць (часта яны бываюць паўправаднікамі) і наяўнасць вузкіх абласцей гамагеннасці. Прыкладамі валентных інтэрметалідаў служаць LaSb, LiMgSb, Mg_2Pb і г. д.

Разгледжаныя разнавіднасці інтэрметалічных злучэнняў не вычэрпваюць усёй разнастайнасці ўласцівасцей прадстаўнікоў гэтага класа крышталічных злучэнняў.

Глава 28. РЭНТГЕНАЎСКІ АНАЛІЗ

Агульныя звесткі аб рэнтгенаўскім выпраменьванні. Тармазное выпраменьванне. Характарыстычныя рэнтгенаўскія прамяні. Рэнтгенаструктурны, рэнтгенафазавы і рэнтгенаспектральны аналіз.

28.1. АГУЛЬНЫЯ ЗВЕСТКІ АБ РЭНТГЕНАЎСКІМ ВЫПРАМЕНЬВАННІ

Рэнтгенаўскія прамяні ўяўляюць сабой электрамагнітныя ваганні, даўжыня хвалі якіх (10^{-7} — 10^{-14} м) параўнальная з лінейнымі памерамі атамаў. Адкрыццё рэнтгенаўскіх прамянёў належыць В. Рэнтгену (1895), а іх хвалевая прырода была ўстаноўлена праз 17 гадоў М. Лауэ сумесна з В. Фрыдрыхам і П. Кніпенгам, якія выявілі дыфракцыю (рассеянне) рэнтгенаўскіх прамянёў на крышталях.

Гэтыя нябачныя прамяні здольны выклікаць флуарэсцэнцыю некаторых крышталічных рэчываў (цынкавая падманка, барый плацінасінеродзісты і інш.), уздзейнічаць на фотапласцінкі (засвечваць іх праз непразрыстыя для бачнага святла экраны) і іанізаваць газы. Гэтыя з'явы выкарыстоўваюць для выяўлення і дыягностыкі рэнтгенаўскіх прамянёў, а таксама ў практыцы. Вядомы два тыпы рэнтгенаўскага выпраменьвання: тармазное і характарыстычнае.

Тармазное выпраменьванне ўзнікае ў вакууме, калі хуткалятучыя электроны тармазяцца пры падзенні на анод рэнтгенаўскай трубкі, г. зн. змяншэнне скорасці электронаў ад v_1 да v_2 пры тармажэнні з'яўляецца крыніцай выпраменьвання:

$$h\nu = \frac{m(v_1^2 - v_2^2)}{2}.$$

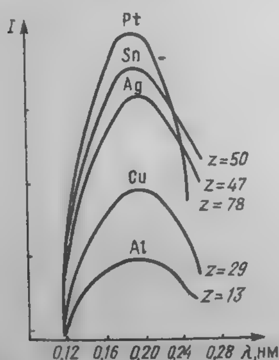
Скорасці электронаў, неабходныя для ўзнікнення рэнтгенаўскіх прамянёў, павінны быць параўнальнымі са скорасцю святла. Для дасягнення такіх скорасцей электроны разганяюцца ў палях з рознасцю патэнцыялаў каля 10^6 В. Паколькі пераход ад v_1 да v_2 манатонны, тармазное выпраменьванне раскладаецца ў суцэльны спектр, які мае рэзкую мяжу ў кароткахвалевай вобласці, адпаведнай скорасці электрона $v_2 = 0$.

Ад залежнасці інтэнсіўнасці суцэльнага спектра тармажэння пры адным і тым жа напрамку, але для розных

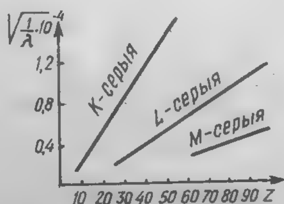
матэрыялаў (металаў) анода прыведзена на рыс. 28.1.1. Як відаць з графіка, становішча караткахвалевай мяжы залежыць не ад прыроды тармазнога слоя (г. зн. атамнага нумару металу антыкатода), а ад кінетычнай энергіі і масы хуткалятучай зараджанай часціцы (электрона).

Характарыстычныя рэнтгенаўскія прамяні ўзнікаюць пры пераходзе электрона з больш аддаленай ад ядра арбіталі атама на больш блізкую ў тым выпадку, калі на больш глыбока ляжачай арбіталі ўтварылася вакансія. Гэтыя прамяні валодаюць лінейчастым спектрам, падобным аптычным спектрам газаў. Аднак структура характарыстычных спектраў рэнтгенаўскіх прамянёў (лік ліній, іх адноснае размяшчэнне і яркасць) не залежыць ад прыроды выпраменьвальнага рэчыва. Ёю вызначаецца толькі становішча спектра на шкале частот, якія зрушваецца ў бок кароткіх хваль з павелічэннем парадкавага нумару элемента.

Закон, што звязвае частату спектральных рэнтгенаўскіх ліній характарыстычнага выпраменьвання з парадкавым нумарам элементаў (z), быў адкрыты Г. Мозлі (1913) і фармулюецца наступным чынам: *квадратны корань з частот* (ν) *або* (c/λ) *адпаведных характарыстычных ліній з'яўляецца лінейнай функцыяй парадкавага нумару элементаў.* Гэта азначае, што калі за кошт энергіі, якая паступіла звонку (напрыклад, за кошт магутнай электроннай бамбардзіроўкі), выбіты электрон з атама самай блізкай да ядра арбіталі ($n = 1$), то на вызваленае месца можа перайсці электрон з 2-й, 3-й, 4-й і г. д. арбіталей, у выніку



Рыс. 28.1.1. Выгляд залежнасці інтэнсіўнасці суцэльнага спектра тармажэння.



Рыс. 28.1.2. Відарыс да закону Г. Мозлі.

чаго атрымліваецца (высвечваецца) квант рэнтгенаўскага выпраменьвання: $E'_K = h\nu_2$, $E''_K = h\nu_3$, $E'''_K = h\nu_4$. Спектр такога выпраменьвання названы K-серыяй. Залежнасць $\sqrt{\nu}$ K-серыі ад зараду z прадстаўлена на рыс. 28.1.2.

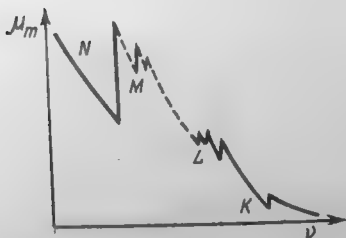
Калі электрон выбіты з другой арбіты ($n=2$), то пераходу электронаў на гэты ўзровень з больш аддаленых арбіт будуць адпавядаць кванты энергіі рэнтгенаўскага выпраменьвання $E'_L = h\nu_3$, $E''_L = h\nu_4$, $E'''_L = h\nu_5$ і г. д. Спектр такога выпраменьвання названы L-серыяй (гл. рыс. 28.1.2). Пераходу электронаў з больш высокіх узроўняў на трэцюю арбіту будзе адпавядаць M-серыя і г. д.

Рэнтгенаўскія прамяні, праходзячы праз рэчыва, часткова паглынаюцца. Суадносіны паміж інтэнсіўнасцямі патоку, што ўваходзіць (I_0) і што праходзіць праз слой рэчыва (I), маюць выгляд

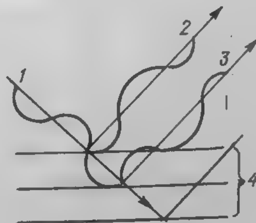
$$\frac{I}{I_0} = \exp(-\mu l), \tag{28.1}$$

дзе μ — каэфіцыент паглынання; l — таўшчыня паглынальнага слоя.

Для кожнага элемента, што ўваходзіць у склад паглынальнага рэчыва, велічыня μ у залежнасці ад частаты ν рэнтгенаўскага выпраменьвання змяняецца скачкамі (рыс. 28.1.3). Усплёскі на крывой паглынання адпавядаюць рэзананснаму паглынанню, выкліканаму пераскокам электронаў з узроўняў $n=1$ (K-паглынанне), $n=2$ (L-паглынанне), $n=3$ (M-паглынанне) і г. д. Характар гэтай залежнасці (28.1), а менавіта крутое падзенне крывой з павелічэннем частаты (са змяншэннем даўжыні хвалі λ) і наяўнасць усплёскаў, звязаных з рэзанансным паглынаннем, выражаны суадносінамі



Рыс. 28.1.3. Рэнтгенаўскі спектр паглынання плаціны.



Рыс. 28.1.4. Схема ўзнікнення эфекту гашэння рассеянай крышталём хвалі:

1 — падаючы прамень; *2, 3* — адбітыя прамяні; *4* — адбіваючыя плоскасці крышталічнай рашоткі.

$$\mu = \frac{0{,}013\rho z^m \lambda^n}{A}, \qquad (28.2)$$

дзе ρ — шчыльнасць рэчыва; z — зарад ядзер элементаў; λ — даўжыня хвалі выпраменьвання; A — атамная маса элемента; m- і n-велічыні, блізкія да 4 і 3 адпаведна і ў невялікай ступені абумоўленыя значэннем λz.

Такім чынам, на каэфіцыент паглынання рэнтгенаўскага выпраменьвання істотна ўплываюць прырода паглынальнага рэчыва, яго шчыльнасць і даўжыня хвалі выпраменьвання.

Як паказвае аналіз формул (28.1) і (28.2), μ — надзвычай малая велічыня, што сведчыць аб слабым паглынанні рэнтгенаўскіх прамянёў рэчывам, іх высокай пранікальнай здольнасці. Дзякуючы гэтай асаблівасці, а таксама дыфракцыі рэнтгенаўскіх прамянёў на крышталічных рашотках яны выкарыстоўваюцца для вывучэння структуры аптычна непразрыстых рэчываў без іх разбурэння. Для ўзнікнення дыфракцыі неабходна, каб адлегласць паміж суседнімі плоскасцямі адбіцця ў рассейваючым крышталі была не менш паловы даўжыні хвалі прамяня, што падае. Даўжыні хваль бачнага святла знаходзяцца ў інтэрвале 400—700 нм, а міжплоскасныя адлегласці ў крышталічных рашотках змяняюцца ў межах 1 нм. Вось чаму для структурнага аналізу выкарыстоўваюць рэнтгенаўскія прамяні, даўжыня хваль якіх 10^2—10^3 нм.

Дыфракцыя рэнтгенаўскіх прамянёў назіраецца ў газах, вадкасцях і аморфных рэчывах, найбольш выразна яна праяўляецца на крышталях. На дыфракцыі рэнтгенаўскіх прамянёў крышталямі заснаваны распрацаваныя пазней *рэнтгенаструктурны* і *рэнтгенафазавы метады аналізу*. Сутнасць дыфракцыі рэнтгенаўскіх прамянёў заключаецца ў складанні амплітуд другасных хваль, рассеяных электронамі, што ўтвараюць электронныя абалонкі атамаў даследуемага рэчыва, без змянення частаты ваганняў. Схематычна дыфракцыя рэнтгенаўскіх прамянёў паказана на рыс. 28.1.4.

Лік і характар прасторавага размеркавання дазволеных напрамкаў рассейвання (дыфрагаванне) рэнтгенаўскіх прамянёў вызначаюцца законам Ю. Вульфа і У. Брэга (1913), які выражаецца суадносінамі

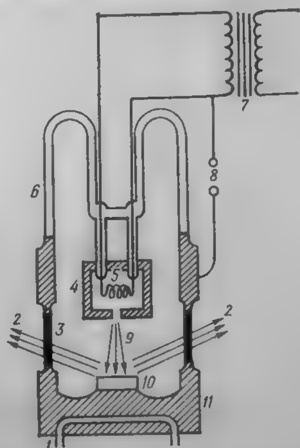
$$2d \sin\theta = n\lambda, \qquad (28.3)$$

дзе d — адлегласць паміж суседнімі адбівальнымі плоскасцямі ў крышталі; θ — вугал слізгання, утвораны на-

прамкам прамянёў, што падаюць на крышталь, з паверхняй адбіцця; n — парадак адбіцця, у якім пры зададзеных d і θ можа назірацца дыфракцыйны максімум; λ — даўжыня хвалі рэнтгенаўскага выпраменьвання.

Калі даследуемы крышталь, змешчаны на шляху монахраматычнага ($\lambda = \text{const}$) рэнтгенаўскага прамяня, паварочваць вакол перпендыкулярнай да прамяня восі і, такім чынам, ставіць пачаргова сістэму плоскасцей крышталя ў становішча адбіцця, то назіраецца поўная карціна рассеяння. Дыфракцыйную карціну можна атрымаць і без вярчэння ўзору рэчыва, выкарыстаўшы крыніцу з суцэльным спектрам рэнтгенаўскага выпраменьвання. У гэтым выпадку для ўсіх сістэм плоскасцей крышталя ў суцэльным спектры абавязкова знойдзецца даўжыня хвалі λ, што адпавядае закону Вульфа — Брэга (28.3).

Крыніцамі рэнтгенаўскага выпраменьвання служаць рэнтгенаўскія трубкі, што ўяўляюць сабой двухэлектродныя электравакуумныя прыборы. Для ўзбуджэння ў іх рэнтгенаўскага выпраменьвання ствараецца паток свабодных электронаў высокай кінетычнай энергіі, які накіроўваецца на металічную мішэнь, дзе адбываецца ўзаемадзеянне быстрых электронаў з рэчывам і ўзнікае рэнтгенаўскае выпраменьванне. Рэнтгенаўская трубка мае выгляд балона, выраблена або цалкам са шкла, або са шкла і металу (рыс. 28.1.5). У балоне размешчаны катод і анод. Катодам служыць U-падобная або спіральная нітка з вальфраму, якая награваецца да 2273—2973 K токам нізкавольтнага трансфарматара. Катод змешчаны ва ўстройства, што факусіруе на анод паток электронаў. Анодам служыць плоскі ўчастак на ўнутраным баку дна масіўнага меднага цыліндра. На гэты ўчасток, які іграе ролю мішэні пры



Рыс. 28.1.5. Схема рэнтгенаўскай трубкі для структурнага аналізу:

1 — сістэма вадзянога ахаладжэння анода; *2* — паток рэнтгенаўскага выпраменьвання; *3* — выпускныя вокны; *4* — каўпачок; *5* — катод; *6* — шкляная частка корпуса трубкі; *7* — трансфарматар напалу вальфрамавага катода; *8* — ланцуг высокага пастаяннага напружання; *9* — паток электронаў; *10* — анод; *11* — масіўны медны цыліндр.

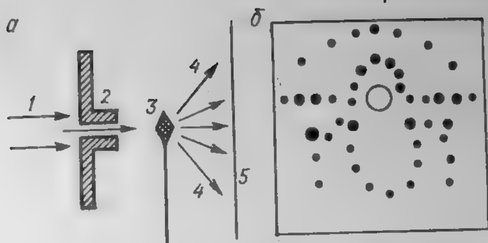
бамбардзіроўцы электронамі, наносяць слой таго або іншага металу (напайваннем або гальванічным спосабам) для атрымання патрэбнай даўжыні хвалі характарыстычнага выпраменьвання.

У сувязі з тым, што ККДз трубкі нізкі ($\sim$ 1—3 %), амаль уся расходуемая магутнасць пры яе рабоце ператвараецца ў цеплату, для адводу якой выкарыстоўваюць сістэму ахаладжэння анода. Вокны з тонкай берыліевай фольгі дазваляюць прапускаць выпраменьванне ад 0,4 нм і менш. Для работы трубак падобнага тыпу ў іх неабходна ствараць адрознівальную здольнасць у межах ад 1 да 10^{-2} Па. Трэба адзначыць, што існуюць розныя варыянты рэнтгенаўскіх трубак, лік якіх дастаткова вялікі, паколькі вельмі шырокі дыяпазон абласцей прымянення рэнтгенаўскага выпраменьвання (медыцына, дэфектаскапія, структурныя даследаванні і г. д.). Як ужо адзначалася, з'яву дыфракцыі рэнтгенаўскіх прамянёў шырока выкарыстоўваюць для вывучэння структуры і фазавага саставу рэчываў.

28.2. РЭНТГЕНАСТРУКТУРНЫ АНАЛІЗ

Для правядзення рэнтгенаструктурнага аналізу даследуемае крышталічнае рэчыва змяшчаюць на шляху рэнтгенаўскага прамяня з даўжынёй хвалі ад 0,07 да 1 нм, які ўзаемадзейнічае з крышталём. У выніку атрымліваецца дыфракцыйная карціна, што рэгіструецца з дапамогай фотаэмульсіі або спецыяльным электронным дэтэктарам. Шляхам яе аналізу знаходзяць прасторавае размяшчэнне атамаў у вузлах крышталічнай рашоткі, вызначаюць памеры элементарных ячэек крышталя, лік часціц у іх і сіметрыю размяшчэння. Пры вывучэнні дыфракцыйнага спектра крышталя выкарыстоўваюць ураўненне Вульфа — Брэга (28.3). Распрацаваны некалькі метадаў рэнтгенаструктурнага аналізу.

Метад Лаўе прымяняецца для даследавання структуры монакрышталёў. Монакрышталічны ўзор рэчыва змяшчаецца на шляху рэнтгенаўскага прамяня, што валодае суцэльным спектрам (рыс. 28.2.1). Гэты немонахраматычны прамень, падаючы на крышталь, узаемадзейнічае з ім. У выніку дыфракцыі на фотаплёнцы з'яўляюцца цёмныя плямы, размешчаныя ў выглядзе эліпсаў, гіпербал і прамых, якія праходзяць праз пляму ад першаснага пучка (незаштрыхаваны круг), што задавальняе ўмове Вульфа — Брэга. Пры пэўнай арыенціроўцы монакрышталя

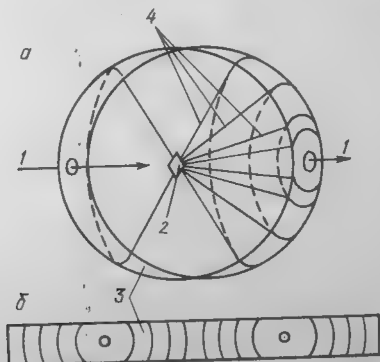


Рыс. 28.2.1. Схематычны відарыс прыбора, што працуе па метадзе Лаўе (*а*) і дыфракцыйнай карціны (лауграма) (*б*):

1 — уваходзячы паток рэнтгенаўскага выпраменьвання з суцэльным спектрам; *2* — каліматар; *3* — монакрышталічны ўзор рэчыва; *4* — рассеяны прамень; *5* — плоская фотаплёнка.

атрыманая карціна дазваляе ўстанавіць асноўныя элементы сіметрыі крышталя, але не структурныя характарыстыкі (размер элементарнай ячэйкі, лік атамаў у ёй і г. д.).

У метадзе парашку, або *дэбаеграм*, выкарыстоўваюць рэнтгенаўскае выпраменьванне. Полімонахраматычнае крышталічны ўзор рэчыва змяшчаюць на шляху вузкага рэнтгенаўскага прамяня (рыс. 28.2.2, *а*). Паколькі ў парашку ёсць крышталі любой арыентацыі ў адносінах да прамяня, заўжды знойдуцца такія крышталі, становішча якіх адпавядае ўмове Вульфа — Брэга. У выніку ўсе тыя крышталікі ў парашку, якія маюць адпаведныя міжплоскасныя адлегласці d_1, d_2, d_3, ..., d_n, трапляюць у адно-



Рыс. 28.2.2. Схематычны відарыс рэнтгенаўскай здымкі метадам парашку і тыповы выгляд рэнтгенаграмы:

1 — першасны пучок рэнтгенаўскага выпраменьвання; *2* — узор рэчыва (крышталь); *3* — фотаплёнка, скручаная ў кольца; *4* — дыфракцыйныя конусы рэнтгенаўскага выпраменьвання.

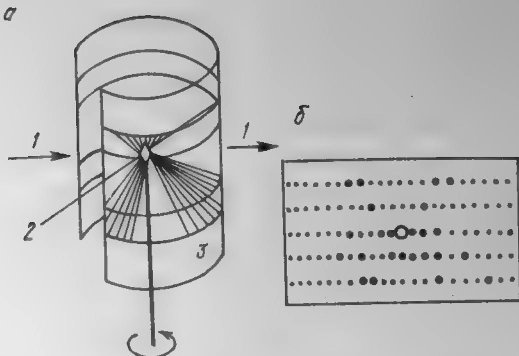
сінах да падаючага прамяня ў «адбіваючае» (але негасячае) становішча. Адбітыя прамяні ўтвараюць конус са строга вызначаным вуглом разыходжання.

Пры запісе рэнтгенаграмы ў метадзе парашку палоску фотаплёнкі размяшчаюць вакол узору (у касеце) так, каб прамень, што ўваходзіць, перасякаў яе па дыяметру. У выніку кожны конус адбітых прамянёў пакідае на фотаплёнцы засвечаны след у выглядзе дужак (рыс. 28.2.2, *б*), якія сіметрычна размешчаны адносна напрамку першаснага прамяня. Вызначыўшы адлегласць паміж дужкамі і радыус кольца фотаплёнкі, можна разлічыць вуглы (4Θ) разыходжання конусаў адбітых прамянёў, адсюль — вугал падзення 2Θ на адбіваючую плоскасць крышталёў, даўжыню хвалі монахраматычнага рэнтгенаўскага выпраменьвання λ, а таксама міжплоскасныя адлегласці d у крышталі.

Без дадатковых звестак аб сіметрыі крышталёў даследуемага рэчыва далейшая расшыфроўка структуры па даных метаду парашку немагчыма. Аднак прастата эксперыменту і разліку міжплоскасных адлегласцей тлумачыць даволі шырокае распаўсюджанне гэтага метаду ў рэнтгенафазавым аналізе.

Больш поўную інфармацыю аб структуры крышталёў можна атрымаць, карыстаючыся *метадам вярчэння*. Сутнасць яго ў тым, што монакрышталь, змешчаны на шляху монахраматычнага рэнтгенаўскага прамяня, раўнамерна верціцца вакол восі, якая супадае з адным з найбольш важных крышталеграфічных напрамкаў у крышталі, і перпендыкулярна да напрамку прамяня (рыс. 28.2.3, *а*). Пераменным параметрам тут з'яўляецца вугал θ. Рэнтгенаграму запісваюць на шырокую фотаплёнку, якая знаходзіцца ў цыліндрычнай касеце. Прамяні адбіцця, што ўзнікаюць пры пэўных вуглах θ, распаўсюджваюцца па ўтваральных конусаў і пры перасячэнні з фотаплёнкай пакідаюць на ёй лініі плям (рыс. 28.2.3, *б*), якія называюць *слаявымі*. Па адлегласцях паміж слаявымі лініямі вылічваюць перыяд рашоткі крышталя ў напрамку яго восі вярчэння. Аднак гэты метад не дазваляе суаднесці месцазнаходжанне кожнай плямы з вуглом θ, што дасягаецца метадамі вярчэння — качання і рэнтгенаганіёметра.

Метад качання заключаецца ў тым, што монакрышталь не ажыццяўляе поўных абаротаў вакол выбранай восі, а робіць толькі невялікія качанні ў вузкіх вуглавых прамежках. Каардынаты вуглавых прамежкаў строга вымя-



Рыс. 28.2.3. Схематычны відарыс рэнтгенаўскай здымкі метадам вярчэння і тыповая рэнтгенаграма вярчэння:

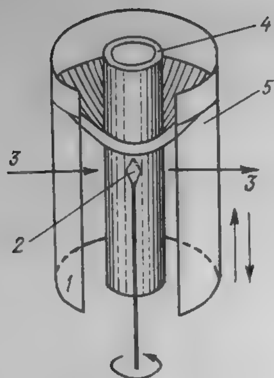
1 — першасны пучок; *2* — узор рэчыва (крышталь); *3* — фотаплёнка, скручаная ў цыліндр.

раюць і вызначаюць велічыню θ, што характарызуе адпаведную дыфракцыйную пляму.

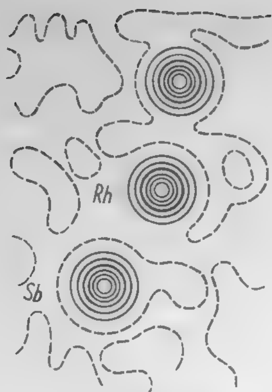
У адным з метадаў рэнтгенаганіёметра — *метадзе Вайсенберга* — вярчэнне ўзору рэчыва захоўваецца, але ўнутраным экранам «выразаецца» толькі адзін конус адбітых прамянёў. Адначасова з вярчэннем монакрышталя выконваецца восевы рух фотаплёнкі (рыс. 28.2.4) так, што дыфракцыйная карціна аднаго слоя разгортваецца на ўсю плошчу фотаплёнкі і кожнай пляме адпавядае вядомы вугал θ. Пры апрацоўцы такой вайсенбергаграмы суадносяць арыентацыю крышталя з месцазнаходжаннем плямы, што стварае ўмовы для правядзення колькасных разлікаў структурных характарыстык. Для гэтага неабходна мець правільна сфармаваны монакрышталь малых памераў (у долях міліметра). Папярэдне метадам Лаўе або рэнтгенаганіёметра ўстанаўліваюць сіметрыю крышталічнай рашоткі і па размяшчэнні дыфракцыйных плям вылічваюць параметры элементарнай ячэйкі крышталя. Потым вызначаюць інтэнсіўнасць пацямнення I дыфракцыйных плям і шляхам апрацоўкі гэтых даных знаходзяць так званыя структурныя фактары F^2, а адсюль — абсалютнае значэнне структурнай амплітуды F:

$$F(hkl) = \sum f_i \exp 2\pi i(hx_i + ky_i + lz_i),$$

дзе падсумоўванне ажыццяўляецца па ўсіх атамах элементарнай ячэйкі; x_i, y_i, z_i — каэфіцыенты i-га атама; h, k, l — індэксы адбіваючай плоскасці, f_i — атамны фактар, што ўяўляе сабой функцыю, якая дае значэнне



Рыс. 28.2.4. Схема рэнтгенаганіометра Вайсенберга:
1 — фотаплёнка; *2* — крышталь, які верціцца; *3* — першасны пучок; *4* — цыліндр; *5* — дыфракцыйны конус.



Рыс. 28.2.5. Размеркаванне электроннай шчыльнасці ў крышталі $RhSb_2$.

амплітуды кагерэнтнага рассеяння рэнтгенаўскіх прамянёў ізаляваным атамам або іонам. Вось вызначаецца будовай электроннай абалонкі атама, яго электроннай шчыльнасцю $\rho(V) = |\psi(V)|^2$, дзе $\psi(V)$ — хвалевая функцыя электронаў у атаме.

Інтэгральную формулу структурнай амплітуды $F(hkl)$ выражаюць праз электронную шчыльнасць

$$F(hkl) = \int_V \rho(xyz) \exp 2\pi i(hx + ky + lz) dV,$$

адкуль з дапамогай пераўтварэнняў атрымліваюць

$$\rho(xyz) = \frac{1}{V_0} \sum_h \sum_k^{\infty} \sum_l F(hkl) \exp[-2\pi i(hx + ky + lz)], \qquad (28.4)$$

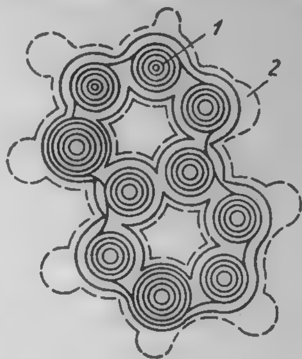
дзе V_0 — аб'ём элементарнай ячэйкі.

З выразу (28.4) можна разлічыць размеркаванне электроннай шчыльнасці ў атамах і каардынаты іх у ячэйцы крышталя. Атрыманыя значэнні наносяць на графік, і пункты роўнай шчыльнасці $\rho(xyz)$ злучаюць бесперапыннымі лініямі. У выніку атрымліваюць карціну, падобную відарысу рэльефу мясцовасці на тапаграфічнай карце, дзе карыстаюцца ізалініямі.

На рыс. 28.2.5 паказана праекцыя размеркавання электроннай шчыльнасці для крышталя $RhSb_2$. Гэтыя даныя атрыманы пры рэнтгенаструктурным аналізе мале-

кулярнага крышталя ўказанага злучэння. З рысунку дакладна відаць лакалізацыя атамаў сурмы адносна атама родыю, што дазваляе з вялікай дакладнасцю вызначыць параметры крышталічнай рашоткі гэтага злучэння.

На рыс. 28.2.6 паказаны адзін з разрэзаў размеркавання электроннай шчыльнасці ў малекуле нафталіну $C_{10}H_8$ (па плоскасці, што праходзіць праз ядры атамаў). З дыяграмы відаць, што ўсе прамежкі паміж атамамі



Рыс. 28.2.6. Размеркаванне электроннай шчыльнасці ў малекуле нафталіну:
1 — атамы вугляроду; *2* — атамы вадароду.

вугляроду характарызуюцца аднолькавым рэльефам электроннай шчыльнасці. Гэта гаворыць на карысць мадэлі спалучэння, а не чаргавання адзінарных і двайных сувязей. Аднак на дыяграме месцы размяшчэння атамаў вадароду (гл. знешнюю контурную лінію), што валодаюць малой масай, толькі злёгку намячаюцца, і таму рабіць вывады аб размеркаванні электроннай шчыльнасці паблізу іх нельга. У падобных структурах размяшчэнне лёгкіх атамаў таксама вызначаецца з адносна малой дакладнасцю.

Метад рэнтгенаструктурнага аналізу мае свае асаблівасці і абмежаванні, ён працаёмкі, патрабуе атрымання монакрышталёў, часта не дазваляе з высокай дакладнасцю вызначыць даўжыні сувязей і валентныя вуглы, разлік структуры крышталёў нават з выкарыстаннем ЭВМ доўгатэрміновы. Усё гэта не змяншае відавочнай годнасці метаду, вобласці яго прымянення шырокія. Веды аб структуры і энергетыцы злучэнняў, як простых па саставу, так і складаных (комплексныя, палімерныя), дазваляюць устанавіць характар і трываласць хімічных сувязей, удакладніць формулу, знайсці шчыльнасць і выявіць новыя

хімічныя злучэнні ў сістэмах рэчываў, што ўзаемадзейнічаюць.

Найбольш выразныя рэнтгенаграмы назіраюцца для крышталічных узораў рэчываў, а вадкасці, шкло і аморфныя рэчывы характарызуюцца наяўнасцю толькі размытых дыфракцыйных кольцаў, інтэнсіўнасць якіх рэзка падае з павелічэннем вугла θ. Тым не менш, пры аналізе такіх дыфрактаграм можна атрымаць шырокую інфармацыю аб будове гэтых асяроддзяў, у якіх адсутнічае далёкі парадак (г. зн. упарадкаванае размяшчэнне часціц удалечыні ад атама або малекулы, абранай умоўным цэнтрам), але мае месца бліжні парадак з уласцівым яму ўпарадкаваным размяшчэннем часціц, што знаходзяцца ў непасрэднай блізкасці ад умоўнага цэнтра.

Асаблівае значэнне рэнтгенаструктурны аналіз набыў пры вывучэнні металаў і іх сплаваў (крышталяхімія сплаваў). Аднак прымяненне рэнтгенаўскіх прамянёў не абмяжоўваецца толькі вызначэннем структур. Вядомы і іншыя варыянты выкарыстання з'явы дыфракцыі — рэнтгенафазавы аналіз і рэнтгенаўская мікраскапія.

28.3. РЭНТГЕНАФАЗАВЫ АНАЛІЗ

Рэнтгенафазавы аналіз уяўляе сабой метад якаснага або колькаснага вызначэння ліку і суадносін крышталічных фаз у сістэмах рознай складанасці. Ён заснаваны на тым, што кожная крышталічная фаза дае індывідуальную, непаўторную карціну размяшчэння дыфракцыйных кольцаў і іх інтэнсіўнасцей. Таму пры вывучэнні сумесі крышталёў розных рэчываў дыфракцыйная карціна будзе ўяўляць суму іх дыфрактаграм, інтэнсіўнасць якіх прапарцыянальна колькаснаму ўтрыманню кожнага з іх у сумесі. Для ідэнтыфікацыі крышталічных форм (фаз) неабходна запісаць дыфрактаграмы эталонных крышталічных узораў рэчываў або выкарыстаць спецыяльныя табліцы (картатэку), якія змяшчаюць звесткі аб міжплоскасных адлегласцях і адносных інтэнсіўнасцях ліній рэнтгенаграм велізарнага ліку крышталічных рэчываў.

Дыфракцыйная карціна ў рэнтгенафазавым аналізе звычайна рэгіструецца ва ўмовах метаду парашку дыфрактаметрычна з дапамогай лічыльнікаў рэнтгенаўскіх квантаў.

Рэнтгенафазавы аналіз выкарыстоўваюць пры даследаванні ўласцівасцей складаных сістэм з рознымі відамі

ўзаемадзеянняў (плаўленне, растварэнне, утварэнне і распад хімічных злучэнняў).

Тэрмічны аналіз (гл. главу 7) быў бы менш каштоўным без правядзення рэнтгенафазавага аналізу цвёрдых фаз, якія характарызуюць участкі дыяграм стану (плаўкасці), размешчаных ніжэй лініі ліквідуса. Рэнтгенафазавы аналіз дазваляе вызначаць утрыманне кожнай з фаз з дакладнасцю да 1 %. У некаторых камбінацыях крышталічных фаз узровень адчувальнасці паніжаецца да 10 %. Увогуле метад універсальны, просты, дае адназначную інфармацыю і таму шырока распаўсюджаны ў практыцы.

Фазавы састаў даследуемага крышталічнага рэчыва выяўляюць метадам параўнання знойдзеных па эксперыментальных даных міжплоскасных адлегласцей *d* і інтэнсіўнасцей адпаведных ліній рэнтгенаграмы *I* з таблічнымі данымі гэтых велічынь, што зведзены ў даведнікі-вызначальнікі. Пры іх супадзенні робяць выснову аб правільным вызначэнні рэчыва і яго крышталічнай мадыфікацыі. Аднак з-за памылак эксперыменту і спецыфікі даследуемых рэчываў вынікі, атрыманыя з доследу, могуць адрозніваццa ад прыведзеных у даведніках, што часцей за ўсё назіраецца пры вызначэнні *I*. Пры гэтым чым большы вугал θ, тым дакладней супадаюць эксперыментальныя і таблічныя значэнні *d*.

У якасці прыкладу ў табл. 28.1 прыведзены значэнні *d* і *I* трох найбольш інтэнсіўных ліній некаторых добра вывучаных крышталічных рэчываў.

Пры выяўленні фазавага саставу рэчыва на яго рэнтгенаграме выдзяляюць тры найбольш інтэнсіўныя лініі, выпісваюць міжплоскасныя адлегласці і параўноўваюць

Табл. 28.1. **Ключ да рэнтгенаўскага вызначальніка шэрага распаўсюджаных хімічных злучэнняў (для трох найбольш інтэнсіўных ліній)**

Рэчыва	1		2		3	
	I	*d*	*I*	*d*	*I*	*d*
SiO_2	3,35	10	4,25	8	2,45	5
$CdCO_3$	2,94	10	3,77	9	1,83	7
NaCl	2,81	10	1,99	9	1,259	8
$Ca(OH)_2$	2,62	10	1,93	6	1,79	5
MgO	2,45	10	1,60	7	1,471	8
BeO	2,34	10	2,19	9	2,06	10
NaF	2,32	10	1,639	9	1,037	8
CaF_2	1,93	10	3,16	5	1,65	5
TiO_2	1,69	10	3,24	5	1,35	8

іх з аналагічнымі значэннямі d і I ключа вызначальніка. Пасля гэтага для кантролю ўвесь набор эксперыментальных міжплоскасных адлегласцей і адпаведных інтэнсіўнасцей параўноўваюць з таблічнымі значэннямі адпаведных рэчываў і іх мадыфікацый.

Рэнтгенаграму даследуемага ўзору рэчыва разлічваюць наступным чынам:

1) нумаруюць лініі, пачынаючы ад цэнтра рэнтгенаграмы;

2) вызначаюць інтэнсіўнасць ліній па дзесяцібальнай шкале;

3) вымяраюць адлегласць паміж сіметрычнымі лініямі спектра і, увёўшы папраўку на паглынанне ва ўзоры рэчыва, знаходзяць велічыню $2l$;

4) па вуглах θ знаходзяць $\sin\theta$ і параўноўваюць $\sin\theta$ усіх ліній з $\sin\theta$ найбольш інтэнсіўнай лініі, каб адабраць і адкінуць фіктыўныя значэнні d, абумоўленыя немонахраматычнасцю рэнтгенаўскага выпраменьвання;

5) для нефіктыўных ліній разлічваюць велічыні d — міжплоскасныя адлегласці, выбіраюць тры найбольш інтэнсіўныя лініі і па іх d і I шляхам параўнання з данымі ключа вызначальніка знаходзяць фазавы састаў узору.

Рэнтгенафазавы аналіз шырока выкарыстоўваюць у металазнаўстве (для вывучэння фазавага саставу металаў і сплаваў), мінералогіі (для ўстанаўлення саставу складаных мінералаў), хіміі і хімічнай тэхналогіі.

28.4. РЭНТГЕНАСПЕКТРАЛЬНЫ АНАЛІЗ

Для атрымання спектра рэнтгенаўскіх прамянёў у рэнтгенаспектральным аналізе выкарыстоўваюць іх дыфракцыю на крышталях (або на штрыхавых дыфракцыйных рашотках) пры такіх малых вуглах θ (1—12°), што рэнтгенаўскія прамяні зазнаюць адбіццё, як бы слізгаючы па паверхні адбівальнага крышталя. Вугал θ, утвораны прамянём, які падае, або ўжо адбітым, і паверхняй крышталя (ці дыфракцыйнай рашоткі), названы вуглом слізгання. Адбітыя прамяні, як і рассеяныя, дыфрагуюць на структуры адбівальнай паверхні і атрыманая дыфракцыйная карціна падпарадкоўваецца закону Вульфа — Брэга.

Даследуемы ўзор рэчыва пры рэнтгенаспектральным аналізе апраменьваецца першаснымі рэнтгенаўскімі прамянямі. Атамы элементаў, што ўваходзяць у састаў узору, пад дзеяннем выпраменьвання ўзбуджаюцца і самі становяцца крыніцамі другаснага рэнтгенаўскага выпрамень-

вання. Такі спосаб узбуджэння атрымаў назву *флуарэсцэнтнага.*

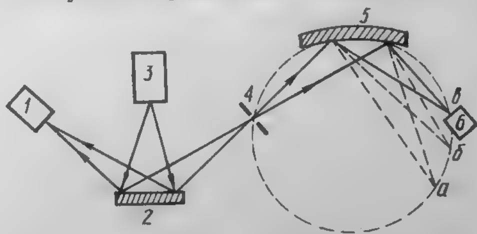
Спецыфічны для дадзенага рэчыва спектр другаснага выпраменьвання апісваецца як корань квадратны з частот ваганняў прамянёў, выпрамененых атамамі, што ўваходзяць у склад узору, і лінейна залежаць ад іх атамных нумароў:

$$\sqrt{\nu} = \sqrt{R}a(Z - \sigma). \qquad (28.5)$$

Тут ν — частата ваганняў, звязаная з даўжынёй хвалі суадносінамі $\nu = c/\lambda$; R — пастаянная Рыдберга; a — велічыня, пастаянная для кожнай лініі спектра; Z — атамны нумар элемента; σ — сярэдняя канстанта экраніравання, якая ў некаторых межах залежыць ад Z.

З ураўнення (28.5) вынікае, што кожнаму віду атамаў уласціва акрэсленая частата ваганняў другасных рэнтгенаўскіх прамянёў, узбуджаных першасным выпраменьваннем. Відавочна, што энергія кванта ўзбуджэння павінна быць большай за энергію, неабходную для выбівання глыбінных электронаў атамаў даследуемага рэчыва, інакш кажучы, флуарэсцэнтнае выпраменьванне даследуемага рэчыва атрымліваецца ў тысячы разоў слабейшым за першаснае выпраменьванне, а гэта ўскладняе рэгістрацыю спектраў.

На рыс. 28.4.1 прыведзена прынцыповая схема рэнтгенаўскага спектрометра з выгнутым крышталём. Як відаць з рысунка, першасныя рэнтгенаўскія прамяні з крыніцы падаюць на даследуемы ўзор рэчыва, выклікаючы другаснае флуарэсцэнтнае выпраменьванне. Частка выпраменьвання праз дыяфрагму падаецца пад малым вуглом на паверхню выгнутага крышталя і пад вуглом слізгання



Рыс. 28.4.1. Прынцыповая схема рэнтгенаўскага спектрометра з выгнутым крышталём:

1 — дадатковы электронны дэтэктар; *2* — даследуемы ўзор рэчыва; *3* — рэнтгенаўская трубка; *4* — дыяфрагма; *5* — выгнуты адбіваючы крышталь; *6* — электронны дэтэктар флуарэсцэнтнага спектра (замест яго магчыма выкарыстанне фатаграфічнага метаду рэгістрацыі спектра).

адбіваецца ад яго. Паколькі гэты вугал у адпаведнасці з ураўненнем Вульфа — Брэга павінен быць розным для кампанентаў выпраменьвання з рознымі даўжынямі хваль λ, адбітыя ад выгнутага крышталя прамяні, будучы сфакусаванымі на кольцавы экран (гл. пункцірную акружнасць), утвараюць на ім спектр (гл. пункты *а, б, в*). Гэты спектр можа быць зафіксаваны фатаграфічным спосабам.

Адбіваючыя крышталі, што выкарыстоўваюцца ў рэнтгенаспектральным прыборы, дастаткова разнастайныя па прыродзе і звычайна ўяўляюць сабой крышталі фтарыду літыю, гіпсу, кварцу, слюды і інш. У вобласці даўжынь хваль 1,5—50 нм іх можна замяніць штучна вырабленымі дыфракцыйнымі рашоткамі, якія могуць працаваць пры малых вуглах слізгання θ (1—12°). У якасці дэтэктараў выпраменьвання ў залежнасці ад вобласці спектраў выкарыстоўваюць лічыльнікі Гейгера і розныя лічыльнікі квантаў.

Рэнтгенаспектральны аналіз прымяняюць для колькаснага вызначэння элемента, што ўтрымліваецца ў пробах, пачынаючы з Mg ($z = 12$). Пры гэтым узоры (металічныя сплавы, шкло, мінералы, кераміка, пластмасы і г. д.) маюць складаны фазавы і хімічны састаў. Як правіла, узоры рэчываў павінны мець масу некалькі грамаў, хаця ёсць варыянты прыбораў, разлічаныя на мікракалькасці. Дакладнасць аналізу — 2—5 адносных %, працягласць — ад некалькіх хвілін да 1—2 гадзін.

Акрамя мэт хімічнага аналізу, гэты метад адыграў вялікую ролю ў даследаваннях самых розных уласцівасцей рэчыва. Так, дзякуючы рэнтгенаўскай спектраскапіі атрыманы звесткі аб паводзінах і ўласцівасцях электронаў у цвёрдых целах. Менавіта аналіз рэнтгенаўскіх спектраў, абумоўленых электроннымі пераходамі з глыбінных дыскрэтных узроўняў атамаў на больш аддаленыя арбіты, з'яўляецца найбольш прамым спосабам для вывучэння размеркавання энергетычных узроўняў у валентнай і праводзячай зонах, дае магчымасць знайсці размеркаванне паміж занятымі і свабоднымі электроннымі ўзроўнямі ў цвёрдых целах. Пры змяненні фізічнага або хімічнага стану рэчыва назіраюцца невялікія зрушэнні ліній у спектрах асобных элементаў, якія дазваляюць меркаваць аб характары і змяненні ролі электронных арбіталей дадзеных элементаў пры пераходзе ў хімічна звязаны стан. Варта адзначыць, што магчымасці гэтага метаду для даследавання фізіка-хімічных уласцівасцей цвёрдых цел далёка не вычарпаны і работа ў гэтым напрамку працягваецца.

Глава 29. ЗЛУЧЭННІ З НЕВАЛЕНТНЫМІ СУВЯЗЯМІ

Ураўненне Ван-дэр-Ваальса. Арыентацыйныя, індукцыйныя і дысперсійныя віды міжмалекулярнага ўзаемадзеяння. Ўраўненне Ленарда — Джонса. Злучэнні ўключэння. Цэаліты. Злучэнні з вадароднымі сувязямі.

29.1. УРАЎНЕННЕ ВАН-ДЭР-ВААЛЬСА

У папярэдніх главах былі разгледжаны злучэнні атамаў аднаго або розных элементаў, звязаныя трывалымі кавалентнымі, іоннымі ці металічнымі сіламі хімічнай сувязі. Прасторавае размеркаванне гэтых сіл вызначае размяшчэнне атамаў або іонаў у злучэнні, што стварае стройную карціну структуры. Аднак разам з гэтымі сіламі, якія вызначаюць аснову энергетыкі і структуры рэчыва, існуюць іншыя, значна больш слабыя *міжмалекулярныя* ці рэшткавыя сілы невалентнага паходжання. Наяўнасць такіх сіл праяўляецца, у прыватнасці, у непадпарадкаванні газаў, што знаходзяцца пад вялікім ціскам, закону Мендзялеева — Клапейрона, у здольнасці ўсіх газаў кандэнсавацца пры адпаведных тэмпературах і ціску, у так званым *эфекце Джоўля — Томсана* (змяненне тэмпературы газу пры працісканні праз порыстую перагародку).

З улікам гэтых сіл, галандскі фізік Я. Ван-дэр-Ваальс (1873) прапанаваў формулу

$$\left(p+\frac{a}{V^2}\right)(V-b)=RT,$$

дзе $\frac{a}{V^2}$ — сіла ўзаемадзеяння малекул газу (сіла Ван-дэр-Ваальса), або унутраны ціск газу; b — уласны аб'ём малекул газу.

У якасці прыкладу ў табл. 29.1 прыведзены каэфіцыенты a і b для некаторых рэчываў пры ціску 1013 кПа і тэмпературы 273 К. Разлічаныя значэнні ўнутранага ціску газаў, прыведзеныя ў табл. 29.1, вельмі малыя; яны сведчаць аб нязначным адхіленні гэтых газаў ад умоў ідэальнасці. Аднак менавіта гэтыя нязначныя сілы адказныя за змяненне тэмпературы большасці газаў пры праціскванні праз порыстую перагародку, іх шырока выкарыстоўваюць у рабоце халадзільных машын.

Вядома, што любыя газы пры дастаткова нізкіх тэмпературах і высокіх цісках кандэнсуюцца ў вадкасці і кры-

шталі. У табл. 29.2 прыведзены тэмпературы кіпення і плаўлення, а таксама цяплоты выпарэння вадкіх і плаўлення цвёрдых форм элементаў VIII групы перыядычнай сістэмы.

Табл. 29.1. **Канстанты Ван-дэр-Ваальса**

Газападобнае злучэнне	$a\cdot10^{10}$, $м^6\cdot Па$	$b\cdot10^{10}$, $м^3$	$a/v^2\cdot10^6$ (пры $P_{ат}$=1013гПа), Па
N_2	2,81	17,47	55,7
H_2	4,93	11,88	98,3
He	0,07	10,58	142,0
N_2O_4	10,67	19,75	2,1
NH_3	8,42	16,55	1,7
HCl	7,41	18,22	1,5
CO_2	7,25	19,05	1,4
Cl_2	13,11	25,10	2,6

З табл. 29.2 відаць, што нават атамы элементаў, якія маюць цалкам заселеныя *s*- і *p*-арбіталі знешняга ўзроўню (высакародныя газы), узаемадзейнічаюць паміж сабой, утвараючы кандэнсаваныя асяроддзі, і трываласць кандэнсаваных форм ад He да Rn узрастае, паколькі ў той жа ж паслядоўнасці павышаюцца тэмпературы плаўлення і кіпення, і таксама цяплоты выпарэння і плаўлення.

Атамы ўсіх астатніх элементаў, якія маюць недабудаваныя электронныя арбіталі, утвараюць трывалыя гома- і гетэразлучэнні з валентнымі або іоннымі сувязямі. Напрыклад, атамы хлору пры злучэнні ўтвараюць трывалыя малекулы:

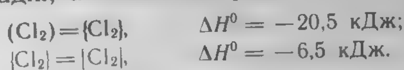
$$2\,(Cl) = (Cl_2), \qquad \Delta H^0 = -243{,}9 \text{ кДж.}$$

У гэтых малекулах у выніку ўзнікнення валентных сувя-

Табл. 29.2. **Значэнні тэмператур і цяплот фазавых пераходаў элементаў VIII групы (пры 1013 гПа)**

Элемент	*T*, °C		$\Delta H°$, кДж/моль	
	кіпення	плаўлення	выпарэння	плаўлення
He	−268,93	−272,6	0,08	0,021
Ne	−245,9	−248,6	1,80	0,33
Ar	−185,9	−189,3	6,53	1,17
Kr	−153,2	−157,1	9,04	1,63
Xe	−108,1	−111,8	12,6	2,30
Rn	−63	−71	16,4	2,89

зей атамы хлору маюць па 8 электронаў на кожны атам, г. зн. цалкам заселеныя валентныя электронныя слаі. Тым не менш малекулы хлору пры зніжэнні тэмпературы і нават экзатэрмічна ўзаемадзейнічаюць паміж сабой, утвараючы вадкі, а потым цвёрды хлор:



$$(Cl_2)=\{Cl_2\}, \qquad \Delta H^0 = -20{,}5 \text{ кДж};$$
$$\{Cl_2\}=|Cl_2|, \qquad \Delta H^0 = -6{,}5 \text{ кДж}.$$

Пры параўнанні цеплавых эфектаў працэсаў бачым, што першы з іх, які характарызуе валентнае ўзаемадзеянне, больш чым на парадак перавышае астатнія, якія вызначаюць невалентнае, ван-дэр-ваальсава ўзаемадзеянне.

29.2. ВІДЫ МІЖМАЛЕКУЛЯРНАГА ЎЗАЕМАДЗЕЯННЯ

Па сваёй прыродзе сілы Ван-дэр-Ваальса можна падзяліць на тры тыпы:

а) узаемадзеянне палярных малекул *(арыентацыйны эфект)*;

б) узбуджэнне (індукцыя) палярнымі малекуламі непалярных малекул з наступным узаемадзеяннем іх дыполяў *(індукцыйны эфект)*;

в) узаемадзеянне непалярных малекул, якое ўзнікае ў выніку *дысперсійнага эфекту*.

Разгледзім падрабязней гэтыя ўзаемадзеянні. У 1921 г. П. Кеезом стварыў электрастатычную мадэль невалентнага ўзаемадзеяння малекул. Згодна з гэтай мадэллю, энергія электрастатычнага сцяжэння малекул, што знаходзяцца на адлегласці r і маюць моманты дыполяў μ_1 і μ_2, складае

$$E_k = -\frac{2\mu_1^2\mu_2^2}{3kTr^6}, \qquad (29.1)$$

дзе k — пастаянная Больцмана, роўная $1{,}38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К; T — тэмпература.

Суадносіны (29.1) і ёсць колькасная характарыстыка арыентацыйнага эфекту дыполяў, з якога вынікае, што энергія арыентацыйнага ўзаемадзеяння змяншаецца з павышэннем тэмпературы і павелічэннем адлегласці паміж малекуламі. Нагадаем, што энергія іоннага ўзаемадзеяння адваротна прапарцыянальна першай ступені міжʼядзернай адлегласці, энергія валентнага ўзаемадзеяння — трэцяй ступені, вад-дэр-ваальсавы ж сілы — шостай ступені міжмалекулярнай адлегласці і праяўляюцца толькі на вельмі кароткіх адлегласцях.

Энергія індукцыйнага ўзаемадзеяння паміж палярнай і непалярнай малекуламі можа быць разлічана зыходзячы з уяўленняў П. Дэбая (1920), які стварыў мадэль індуцыравання (навядзення) дыполя ў непалярнай малекуле дыполем палярнай. Згодна з гэтай мадэллю, энергію індукцыйнага ўзаемадзеяння E_D вызначаюць з суадносін

$$E_D = -\frac{2\alpha\mu^2}{r^6}, \qquad (29.2)$$

дзе α — палярызаванасць непалярнай малекулы; μ — момант дыполя палярнай малекулы.

З суадносін (29.2) відаць, што індукцыйная энергія таксама адваротна прапарцыянальна шостай ступені міжмалекулярнай адлегласці, але ў адрозненне ад арыентацыйнай не залежыць ад тэмпературы. Трэба сказаць, што індукцыйны эфект намнога слабейшы за арыентацыйны, бо папярэдняя палярызацыя непалярнай малекулы патрабуе затраты энергіі.

Зыходзячы з уяўленняў Кеезома і Дэбая, аказалася немагчыма растлумачыць усе эфекты ван-дэр-ваальсава ўзаемадзеяння. Так, палярныя малекулы хларыду вадароду HCl ($\mu = 0{,}309 \cdot 10^{-29}$ Кл · м) кандэнсуюцца з нязначным выйгрышам энергіі:

$$(\mathrm{HCl}) = [\mathrm{HCl}], \qquad \Delta H^0 = -18{,}16 \text{ кДж},$$

у той час як непалярныя малекулы хлору Cl_2 ($\mu = 0$) кандэнсуюцца з большым энергетычным эфектам:

$$(\mathrm{Cl_2}) = [\mathrm{Cl_2}], \qquad \Delta H^0 = -26{,}8 \text{ кДж}.$$

З прыведзенага прыкладу вынікае, што існуе трэці спосаб міжмалекулярнага сцяжэння. Нават пры абсалютным нулі электроны ў атамах знаходзяцца ў стане інтэнсіўнага руху адносна ядзер і ў розныя моманты часу адбываюцца выпадковыя зрушэнні цэнтраў цяжару дадатнага і адмоўнага зарадаў, г. зн. узнікае кароткажывучы момант дыполя. Арыентацыя ў прасторы кожнага імгненнага дыполя выпадковая, таму сумарны эфект такой самаадвольнай, з частымі паўторамі на працягу доўгага часу палярызацыі роўны нулю. Аднак электрычнае поле ў момант існавання дыполя можа або арыентаваць, або індуцыраваць дыполь аднаго з суседніх атамаў. Такія дыполі, што часта з'яўляюцца і знікаюць *(асцыліруюць)*, узаемадзейнічаюць паміж сабой і выклікаюць сцяжэнне часціц, як і ў выпадку дзеяння арыентацыйных ці індукцыйных сіл. Энергія ўзаемадзеяння дыполяў, якія асцыліруюць,

названа *дысперсійнай* E_L і можа быць вылічана з суадносін, прапанаваных Лонданам:

$$E_L = -\frac{3h\nu_0\alpha^2}{4r^6}, \qquad (29.3)$$

дзе h — пастаянная Планка; ν_0 — частата асцыляцыі пры абсалютным нулі (c^{-1}).

Варта адзначыць, што дысперсійная энергія можа складаць значную долю ад укладу іншых відаў ван-дэр-ваальсава ўзаемадзеяння. У табл. 29.3 прыведзены лікавыя значэнні асобных сіл, якія складаюць міжмалекулярнае ўзаемадзеянне для розных рэчываў.

Табл. 29.3. **Энергія ван-дэр-ваальсава ўзаемадзеяння ў малекулярных крышталях рэчываў**

Рэчыва	$\mu \cdot 10^{29}$, Кл·м	$h\nu_0 \cdot 10^{19}$, кДж	Энергія, кДж/моль		
			E_K	E_D	E_L
He	0	3,92	0	0	0,1
Ar	0	2,47	0	0	7,7
Xe	0	1,84	0	0	15,0
CO	0,033	2,29	10^{-4}	10^{-3}	6,1
HCl	0,347	2,19	2,6	0,77	14,8
NH_3	0,50	2,56	17,1	2,1	18,9
H_2O	0,61	2,89	38,4	2,0	9,5

Так, для непалярных і малапалярных атамаў і малекул (напрыклад, атамы высакародных газаў, малекулы CO) асноўны ўклад у энергію ван-дэр-ваальсава ўзаемадзеяння ўносіць дысперсійны эфект. Па меры павелічэння палярнасці малекул (HCl, NH_3, H_2O) становіцца ўсё большым уклад арыентацыйнага эфекту. Удзельны ўклад індукцыйнага ўзаемадзеяння невялікі нават у палярных малекул. Здольнасць атамаў і малекул да палярызацыі адбіваецца на велічыні энергіі дысперсійнага ўзаемадзеяння.

З прыведзеных даных вынікае, што энергія міжмалекулярнага прыцяжэння адваротна прапарцыянальна шостай ступені адлегласці. Пры падсумоўванні ўраўненняў (29.1) — (29.3) атрымаем выраз для *поўнай энергіі ван-дэр-ваальсава сцяжэння часціц:*

$$E'_V = E_k + E_D + E_L = \frac{\frac{2\mu_1^2\mu_2^2}{RT} + 2\alpha\mu^2 + \frac{3h\nu_0\alpha^2}{4}}{r^6} = -\frac{n}{r^6}. \qquad (29.4)$$

Аднак пры вельмі моцным збліжэнні часціц сілы сцяжэння саступаюць месца адштурхванню, энергія якога E''_V у першым прыбліжэнні адваротна прапарцыянальна дванаццатай ступені міжмалекулярнай адлегласці:

$$E''_V = \frac{m}{r^{12}}. \quad (29.5)$$

Поўная энергія ван-дэр-ваальсава ўзаемадзеяння E_V роўна суме энергій сцяжэння (29.4) і адштурхвання (29.5):

$$E_V = E'_V + E''_V = -\frac{n}{r^6} + \frac{m}{r^{12}}. \quad (29.6)$$

Калі пабудаваць графік залежнасці $E_V = f(r)$, то атрымаецца вядомая крывая патэнцыяльнай энергіі з мінімумам (гл. рыс. 26.2.1). Мінімуму энергіі E^0 на гэтай крывой адпавядае раўнаважная адлегласць r_0. Датычная, праведзеная ў пункце мінімуму крывой, павінна быць паралельнай восі абсцыс, г. зн. тангенс вугла нахілу датычнай роўны нулю, або, што тое ж самае, $\frac{dE_V}{dr}$. Адсюль, узяўшы вытворную для выразу (29.6), атрымаем

$$\frac{6n}{r_0^7} - \frac{12m}{r_0^{12}} = 0$$

або

$$r = \sqrt[6]{2}\sqrt[6]{m/n}. \quad (29.7)$$

Велічыню $\sqrt[6]{m/n}$ у гэтым выразе, што мае размернасць працягласці, інтэрпрэтуюць як эфектны дыяметр малекул σ, якія ўзаемадзейнічаюць. У граніцах эфектнага дыяметра пры сутыкненні энергія ўзаемадзеяння мінімальная. Тады выраз (29.7) можна запісаць так:

$$r_0 = \sqrt[6]{2}\sigma.$$

Працягваючы аналіз ураўнення (29.6), прывядзём яго да выгляду

$$E_V = 4E_V^0\left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6\right]. \quad (29.8)$$

Выраз (29.8) атрымаў назву ўраўнення *патэнцыяльнай энергіі міжмалекулярнага ўзаемадзеяння Ленарда — Джонса*; яно найбольш часта прымяняецца пры разліку энергіі ўзаемадзеяння непалярных або малапалярных малекул.

Сілы міжмалекулярнага ўзаемадзеяння ненакірава-

ныя, таму пры кандэнсацыі пары ў малекулярныя крышталі ўтвараюцца структуры, заснаваныя на імкненні малекул больш эканомна запоўніць аб'ём, стварыць умовы для больш цеснага збліжэння (нагадаем, што ван-дэр-ваальсавы сілы дзейнічаюць толькі на вельмі кароткіх адлегласцях). Паколькі ван-дэр-ваальсава ўзаемадзеянне вельмі слабае, цвёрдыя целы, утвораныя за кошт гэтых сіл, валодаюць нізкай механічнай трываласцю, лёгка плавяцца, для іх характэрны высокі ціск пары. Напрыклад, крышталічны ёд плавіцца пры 113,7 °C, ціск пары над крышталямі — 13 гПа ўжо пры 73 °C. З гетэразлучэнняў аналагічным прыкладам з'яўляецца OsO_4, малекулярныя крышталі якога плавяцца пры 39,5 °C (белая форма) і пры 41 °C (жоўтая форма), а расплаўлены OsO_4 кіпіць пры 129,5 °C.

29.3. ЗЛУЧЭННІ ЎКЛЮЧЭННЯ

Ван-дэр-ваальсава ўзаемадзеянне адказнае не толькі за працэсы кандэнсацыі аднатыпных атамаў і малекул, але таксама і за хімічныя ператварэнні. Тыповым прыкладам ван-дэр-ваальсавых гетэразлучэнняў могуць служыць *гідраты высакародных газаў*. Так, Р. Війяр атрымаў крышталегідрат $Ar \cdot 6H_2O$ сцісканнем Ar да 150 атм над пераахалоджанай вадой. Таксама былі атрыманы $Kr \cdot 6H_2O$ і $Xe \cdot 6H_2O$.

Пазней Б. А. Нікіціным былі распрацаваны метады суасаджэння роднасных крышталесальватаў: $Ne \cdot 6H_2O$, $Rn \cdot 6H_2O$, $Ar \cdot 3C_6H_5OH$, $Rn \cdot 3ClC_6H_4OH$ і інш.

Згодна з уяўленнямі Ф. Крамера, такія злучэнні ўтвараюцца ў выніку ўключэння атамаў высакародных газаў у буйнаячэістыя пустоты, што паяўляюцца пры крышталізацыі вады і шэрага арганічных злучэнняў, г. зн. крышталегідраты высакародных газаў уяўляюць сабой тыповыя *злучэнні ўключэння* (або *клатраты*). У крышталічнай элементарнай ячэйцы такіх гідратаў утрымліваецца 46 малекул вады і 8 атамаў высакароднага газу. Малекулы вады размяшчаюцца ў вяршынях пентагондадэкаэдраў, а атамы высакародных газаў — усярэдзіне гэтых прасторавых фігур. Такім чынам, тэарэтычная формула гэтых крышталегідратаў павінна быць $R \cdot 46/8H_2O$ (або $R \cdot 5{,}75H_2O$). У выпадку крыптону такое злучэнне сапраўды існуе. У некаторых ячэйках крышталегідратаў іншых высакародных газаў застаюцца незапоўненыя месцы, што і прыводзіць да злучэнняў саставу $R \cdot 6H_2O$ (R — атам

высакароднага газу). Акрамя злучэнняў, упамянутых вышэй, высакародныя газы могуць утвараць малекулярныя злучэнні тыпу $Ar \cdot nBF_3$ (n — 1, 2, 3, 6, 8, 16) і інш.

Клатраты — найбольш тыповыя ван-дэр-ваальсавыя невалентныя злучэнні і дастаткова шырока прадстаўлены ў хіміі. Па сваёй прыродзе яны з'яўляюцца прамежкавымі паміж цвёрдымі растворамі і сапраўднымі злучэннямі. Крышталічная рашотка клатратаў пабудавана ў выглядзе поласцей. Малекулы (або атамы), што трапляюць у гэтыя поласці, аказваюцца запёртымі ў іх і геаметрычна, і сіламі іх ван-дэр-ваальсава ўзаемадзеяння са сценкамі поласці. Энергія такога ўзаемадзеяння невялікая, яна звычайна складае каля 20—40 кДж. Аднак гэтай энергіі ў многіх выпадках дастаткова для стабілізацыі сувязей унутры асноўнага каркаса, што ўтварае поласці. Злучэнні ўключэння могуць быць як пэўнага саставу (з пастаяннымі суадносінамі каркасу і ўключэнняў), так і няпэўнага (тыпу цвёрдых раствораў). Відавочна, што поласці каркаса павінны мець памеры, параўнальныя з уключанымі малекуламі. Характар поласцей вызначае спецыфіку злучэнняў уключэння, якія можна класіфікаваць наступным чынам:

а) *рашэцістыя злучэнні*, у якіх поласці ўзнікаюць толькі пры ўтварэнні крышталічнай рашоткі;

б) *малекулярныя злучэнні ўключэння*, што ўтвараюцца або за кошт поласцей асобных малекул, або за кошт поласцей паміж ланцугамі высокамалекулярных злучэнняў.

У якасці прыкладу можна прывесці шэраг клатратных злучэнняў гідрахінону $C_6H_4(OH)_2$. Пры крышталізацыі гэтага злучэння з водных і спіртавых раствораў пад ціскам розных газаў (O_2, NO, CH_4, SO_2, HCl, HBr, Ar, Kr, Xe, H_2S) або ў прысутнасці некаторых рэчываў (HCN, CH_3OH) утвараюцца злучэнні ўключэння, якія нават знешне адрозніваюцца ад крышталёў чыстага гідрахінону. Гэтыя злучэнні паяўляюцца таму, што адна з мадыфікацый $C_6H_4(OH)_2$, а менавіта β-гідрахінон, з'яўляецца крышталічнай; у ёй кожныя тры малекулы звязваюцца і ўтвараюць сферычную поласць дыяметрам каля $4 \cdot 10^{-10}$ м. Адтуліны, якія злучаюць суседнія поласці, маюць памеры значна меншыя. Таму малекулы, што трапляюць у поласці ў працэсе крышталізацыі β-гідрахінону, параўнальныя па велічыні з дыяметрам гэтых адтулін. Паколькі ва ўтварэнні кожнай поласці ўдзельнічаюць 3 малекулы гідрахінону, то суадносіны паміж кампанен-

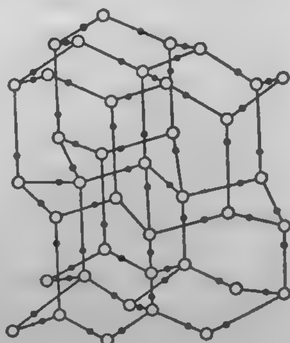
тамі злучэння ўключэння павінны быць роўныя 3:1. Звычайна частка поласцей застаецца пустой, у выніку чаго суадносіны 3:1 выканальныя. Напрыклад, для клатратных злучэнняў з высакароднымі газамі вядомы суадносіны:

$$C_6H_4(OH)_2 : Kr = 3:0{,}74;$$
$$C_6H_4(OH)_2 : Xe = 3:0{,}88.$$

Малекулы большай працягласці, чым $4 \cdot 10^{-10}$ м, не могуць утвараць клатратных злучэнняў з гідрахінонам, менавіта таму малекулы C_2H_5OH не ўтвараюць клатрат з гідрахінонам у адрозненне ад CH_3OH. Занадта малыя па памерах атамы і малекулы свабодна праходзяць праз адтуліны поласцей і злучэнняў уключэння не ўтвараюць (напрыклад, атамы гелію).

Лёд, як вядома, у сувязі з асаблівасцю структуры малекул вады (нагадаем тэтраэдрычную сіметрыю электронных арбіталей атамаў кіслароду, што ўваходзяць у састаў лёду) пранізаны поласцямі ў выглядзе шасціграннх каналаў (рыс. 29.3.1). Гэта вызначае магчымасць пранікнення ў каналы невялікіх па памерах атамаў і малекул і ўтварэння злучэнняў уключэння. Калі вада цвярдзее ў прысутнасці некаторых газаў ці лёгкалятучых рэчываў (напрыклад, $CHCl_3$), утвараецца структура лёду, поласці якога ўключаюць малекулы гэтых рэчываў. Буйныя атамы і малекулы скажаюць структуру лёду, робяць яе рыхлай. Пераход ад структуры чыстага лёду да рыхлай структуры клатрату патрабуе затраты энергіі. Калі гэты эндатэрмічны працэс перакрываецца экзатэрмічным эфектам утварэння ван-дэр-ваальсавых сувязей, то атрыманае клатратнае злучэнне будзе ўстойлівым.

Сярод клатратных злучэнняў выдзяляюць *клас гідратаў газаў*, асобнымі прыкладамі якіх з'яўляюцца разгледжаныя раней гідраты элементаў нулявой групы. Вядомы дзве найбольш распаўсюджаныя структуры гідратаў газаў. У адной



Рыс. 29.3.1. Схема крышталічнай рашоткі лёду:
чорны кружок — вадарод; светлы — кісларод.

з іх у элементарнай ячэйцы клатратнага злучэння ўтрымліваецца 46 малекул вады, якія ўтвараюць 6 вялікіх і 2 малыя поласці. Гэта структура ўстойлівая, калі поласці запоўнены такімі малекуламі, як Cl_2, CH_3Cl, SO_2 і іншымі, пры атмасферным ціску газаў. Пры запаўненні поласцей могуць утварацца злучэнні, што ўтрымліваюць 5,76 H_2O, аднак звычайна назіраецца толькі частковае выкарыстанне поласцей (напрыклад, гідрат хлору $Cl_2 \cdot 7,3H_2O$).

Элементарная ячэйка другой структуры гідратаў газаў складаецца з 136 малекул вады, якія ўтвараюць 8 вялікіх і 16 малых поласцей. Прыкладам гідратаў такога тыпу можа служыць злучэнне хлараформу $CHCl_3$ з вадой. Мяркуюць, што ўтварэнне вадкіх гідратных крышталёў хлараформу ў тканках мозгу вызначае анестэзуючае дзеянне гэтага злучэння.

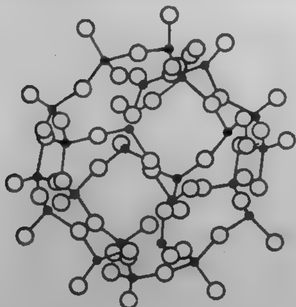
29.4. ЦЭАЛІТЫ

Сярод неарганічных злучэнняў, што маюць ячэістую структуру і здольныя захопліваць у свае поласці пабочныя малекулы, вялікую цікавасць уяўляюць *крышталічныя цэаліты*, якія па сваёй прыродзе з'яўляюцца алюмасілікатамі агульнага саставу:

$$M_{x/n}[(AlO_2)_x\,(SiO_2)_y]\,zH_2O,$$

дзе n — зарад катыёна або шчолачназямельнага металу M^{n+}.

Найважнейшая асаблівасць цэалітаў — наяўнасць у іх структуры ячэістага каркаса, аснова якога ўяўляе сабой прасторавы паўтор груповак AlO_4, SiO_4 (рыс. 29.4.1). У кожную такую ячэйку, або поласць, праз наяўныя ў сценках прасветы могуць пранікаць атамы ці малекулы розных рэчываў і ўтрымлівацца там сіламі Ван-дэр-Ваальса. Часціцы, памеры якіх большыя за велічыні прасветаў, не могуць пранікаць унутр поласці, што вызначае выбіральнасць захопу, або сорбцыі, цэалітамі малекул таго ці іншага саставу.



Рыс. 29.4.1. Структура «поласці» цэаліту, утворанай тэтраэдрамі AlO_4 і SiO_4: светлыя кружкі — атамы кіслароду; чорныя — атамы Si або Al.

Дзякуючы гэтаму яны шырока выкарыстоўваюцца ў якасці выбіральных, або селектыўных, *абсарбентаў* пры ачышчэнні ад шкодных прымесей газаў і вадкасцей, пры раздзяленні сумесей рэчываў, блізкіх па ўласцівасцях, і г. д.

У якасці прыкладу прывядзём формулу аднаго з найбольш распаўсюджаных цэалітаў — крышталічнага алюмасілікату натрыю $12[NaAlSiO_4]\cdot 27H_2O$, які пры награванні да 350 °C у вакууме ператвараецца ў бязводную форму. У гэтым рэчыве тэтраэдры AlO_4 і SiO_4 злучаюцца паміж сабой, утвараючы кольцы, якія складаюцца з васьмі атамаў кіслароду на кожнай старане кубічнай ячэйкі, а каля кожнага вугла — аналагічныя кольцы з шасці атамаў кіслароду. Кожная вялікая поласць, што ўтвараецца сучляненнямі тэтраэдраў, мае працягласць 1,14 нм і звязана з 6 аналагічнымі ячэйкамі і васьмю ячэйкамі па 0,66 нм. У вялікіх поласцях адтуліны маюць памеры 0,42 нм, у малых — 0,20 нм. У гэтых поласцях змяшчаецца крышталегідратная вада, пасля яе выдалення застаюцца пустоты, якія могуць служыць для ўключэння малекул іншых рэчываў. Дадзены цэаліт выбіральна адсарбіруе малекулы вуглевадародаў з неразгалінаванымі ланцугамі, вельмі слаба ўтрымлівае малыя малекулы, але не ў стане адсарбіраваць малекулы бензолу.

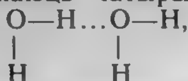
29.5. ЗЛУЧЭННІ З ВАДАРОДНЫМІ СУВЯЗЯМІ

Сярод сіл невалентнага ўзаемадзеяння вялікае значэнне мае *вадародная сувязь*, утвораная ўзаемадзеяннем дадатна палярызаванага атама вадароду і адмоўна палярызаванымі атамамі (часцей кіслародам), якія могуць уваходзіць у склад розных ці аднолькавых малекул. У малекулярных злучэннях з вадароднай сувяззю атамы вадароду маюць каардынацыйны лік, роўны двум. Прыкладамі злучэнняў з вадароднымі сувязямі служаць вада і лёд. Колькаснай мерай трываласці вадароднай сувязі ў крышталях лёду можна лічыць энергію сублімацыі:

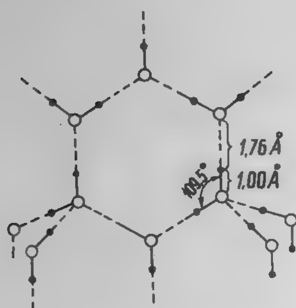
$$[H_2O] = (H_2O), \qquad \Delta H^0 = 50 \text{ кДж}.$$

Як ужо адзначалася, атам кіслароду ў малекуле вады мае чатыры гібрыдныя арбіталі (sp^3-гібрыдызацыя), з якіх дзве звязваючыя нясуць лішкавы дадатны зарад і дзве нязвязваючыя — лішкавы адмоўны зарад. Як вынік гэтага малекулы вады маюць вялікі момант дыполя ($0{,}613\cdot 10^{-29}$ Кл · м).

Пры кандэнсацыі малекул у крышталі лёду ў кожнай малекулы ўзнікаюць чатыры вадародныя сувязі



як гэта відаць з крышталічнай рашоткі лёду (рыс. 29.5.1). Са схемы вынікае, што ўсе вуглы паміж напрамкамі сувязей у крышталі лёду тэтраэдрычныя, даўжыня сувязей і іх трываласці — розныя. Так, даўжыня асноўнай кавалентнай сувязі O—H роўна 0,100 нм, а дадатковай (міжмалекулярнай, вадароднай) амаль у два разы большая — 0,176 нм.



Рыс. 29.5.1. Схема размяшчэння сувязей у крышталі лёду:
светлыя кружкі — атамы кіслароду; чорныя — атамы вадароду.

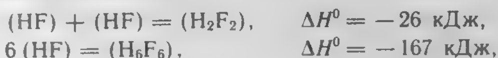
Энергія асноўнай сувязі роўная 464 кДж, вадароднай — 21 кДж. Такім чынам, адлегласць паміж атамамі кіслароду ў крышталях лёду роўная 0,276 нм. Пры плаўленні гэта адлегласць павялічваецца да 0,290 нм. У крышталях лёду каардынацыйны лік малекул вады роўны чатыром, у вадкай вадзе пры 1,5 °C узрастае да 4,4, пры 83 °C — да 4,9. Прычына гэтага заключаецца ў тым, што пры плаўленні структура лёду (рыс. 29.5.1) часткова разбураецца, з'яўляюцца «асколкавыя» малекулы вады, якія запаўняюць «пустоты» ў структуры. З павышэннем тэмпературы ўзрастаюць лік «асколкаў» і ступень запаўнення імі «пустот» (рост КЛ). Адначасова расце і аб'ём пустот, таму шчыльнасць вады змяншаецца.

Гіпотэзы аб прыродзе і будове вады складаюць шырокі раздзел гісторыі хіміі. Яшчэ ў 1882 г. В. Рэнтген выказаў думку аб тым, што вада ўяўляе сабой узаемапранікаючае ўтварэнне з лёдападобнай малекулярнай структуры і свабодных малекул, якія ўтвараюць «сапраўдную вадкасць». У 1933 г. англійскія даследчыкі Д. Бернал і Р. Фаўлер прапанавалі структуры для дзвюх форм вады.

Згодна з меркаваннем О. Я. Самойлава (1946), вадкая вада — гэта малекулы свабоднай вады, звязаныя малекулярнымі сіламі ў «пустотах» лёдападобнага каркаса (падабенства з клатратнай мадэллю Л. Полінга). Менавіта таму шчыльнасць лёду меншая за шчыльнасць вадкай вады, і лёд не тоне ў вадзе (гэта ўласцівасць адрознівае ваду ад падаўляючай большасці рэчываў). Пры тэмпературы 0 °C лёд мае

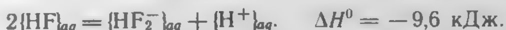
шчыльнасць 0,9168 г/см^3, а вада — 0,99987 г/см^3. З-за «ажурнасці» структуры лёду магчымы і іншыя, больш шчыльныя ўпакоўкі малекул вады ў яго крышталічнай рашотцы, якія ажыццяўляюцца пры высокіх цісках і маюць шчыльнасць 1,12; 1,03; 1,09; 1,13; 1,5 кг/м^3. Сёмая разнавіднасць лёду атрымліваецца пры ціску 3,2 · 10^9 Па, тэмпература плаўлення яе +192 °С.

Узнікненне вадароднай сувязі назіраецца таксама і ў выпадку аміяку. Вядома, што цеплата выпарэння вадкага аміяку, роўная 23,3 кДж/моль, па сутнасці і ёсць энергія разрыву вадародных сувязей, паколькі кожная малекула аміяку мае адну невыкарыстаную МА. Другім характэрным прыкладам злучэнняў з вадароднымі сувязямі могуць служыць малекулы фтарыду вадароду, якія пры кандэнсацыі і палімерызацыі звязваюцца трывалымі вадароднымі сувязямі:



$$(HF) + (HF) = (H_2F_2), \qquad \Delta H^0 = -26 \text{ кДж},$$
$$6\,(HF) = (H_6F_6), \qquad \Delta H^0 = -167 \text{ кДж},$$

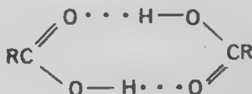
а ў водным растворы ўтвараюць устойлівыя іоны:



$$2\{HF\}_{aq} = \{HF_2^-\}_{aq} + \{H^+\}_{aq}, \qquad \Delta H^0 = -9{,}6 \text{ кДж}.$$

Сярэдняя энергія вадароднай сувязі HF у газавай фазе складае каля 33,5 кДж/моль, максімальная — 56,5 кДж/моль. Фтарыд вадароду ў адрозненне ад іншых галагенавадародаў лёгка кандэнсуецца ў вадкасць (тэмпература кіпення 19,6 °С), што таксама абумоўлена наяўнасцю вадароднай сувязі. У вадкім HF энергія вадароднай сувязі роўная 29 кДж/моль.

У арганічнай хіміі прыкладам злучэнняў з вадароднымі сувязямі могуць служыць карбонавыя кіслоты R—COOH. Як у газавай, так і ў вадкай фазах яны існуюць звычайна ў выглядзе дымераў, утвораных за кошт вадародных сувязей:



Калі энергія кавалентнай сувязі ў карбонавых кіслотах ляжыць у межах 15—30 кДж, то энергія вадароднай сувязі ў 15—20 разоў слабейшая.

У заключэнне варта адзначыць, што слабыя ўзаемадзеянні атамаў і малекул у адрозненне ад валентных маюць месца ў любых хімічных злучэннях паміж любымі часціцамі, размешчанымі дастаткова блізка адна ад адной.

Гэтыя абставіны вымушаюць улічваць сілы Ван-дэр-Ваальса ва ўсіх выпадках, калі неабходны дастаткова строгі разлік энергіі хімічнай сувязі ў малекулах, вадкасцях і крышталічных структурах.

Глава 30. МАГНЕТАХІМІЧНЫЯ І РЭЗАНАНСНЫЯ МЕТАДЫ

Магнітныя ўласцівасці рэчываў. Магнетахімія. Электронны парамагнітны (ЭПР) і ядзерны магнітны (ЯМР) рэзананс.

30.1. МАГНІТНЫЯ ЎЛАСЦІВАСЦІ РЭЧЫВАЎ

Здольнасць узаемадзейнічаць са знешнім магнітным полем характэрна для ўсіх рэчываў, паколькі рух зараджаных часціц, што складаюць атам, таксама стварае магнітнае поле. Колькаснай мерай знешняга магнітнага поля служыць *напружанасць* H. Адной з асноўных колькасных характарыстык магнітных уласцівасцей рэчыва з'яўляецца яго *намагнічанасць* σ. Намагнічанасць 1 г рэчыва абазначаюць сімвалам σ_m, 1 моль — σ_M і 1 см^3 — σ_V.

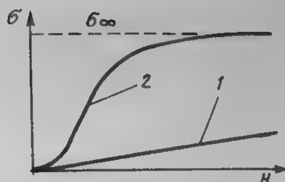
Пры звычайных тэмпературах і нямоцным знешнім полі для большасці слабамагнітных рэчываў намагнічанасць, узбуджаная знешнім полем, прапарцыянальная яго напружанасці:

$$\sigma = \chi H,$$

дзе каэфіцыент прапарцыянальнасці χ называюць *магнітнай успрымальнасцю*; яна лікава роўная намагнічанасці рэчыва пры напружанасці $H \approx 1$ А/м. Магнітная ўспрымальнасць можа таксама адносіцца да 1 г рэчыва — χ_m, 1 моля — χ_M і 1 см^3 — χ_V.

Велічыні δ і χ маюць знак (+), калі рэчыва намагнічваецца па напрамку знешняга магнітнага поля (рэчыва прыцягваецца магнітам), або знак (—), калі намагнічваецца процілегла знешняму полю (рэчыва адштурхваецца магнітам). Намагнічанасць моцнамагнітных рэчываў пры звычайных тэмпературах з'яўляецца складанай нелінейнай функцыяй напружанасці поля H. Пры ўзрастанні H яна імкнецца да гранічнага значэння (рыс. 30.1.1).

Вядомы наступныя разнавіднасці магнітных эфектаў: дыямагнетызм, парамагнетызм, ферамагнетызм і антыферамагнетызм.



Рыс. 30.1.1. Залежнасць $\delta = f(H)$ слабамагнітных *(1)* і моцнамагнітных *(2)* рэчываў.

У атамах і малекулах кожны электрон у працэсе свайго арбітальнага і спінавага руху стварае магнітнае поле і вызначаецца ***магнітным момантам*** $\mu = g\mu_B\sqrt{m_l(m_l+1)}$, дзе g — множнік Ландэ, які характарызуе адносную велічыню зееманаўскага расшчаплення ўзроўняў энергіі атама; μ_B — магнетон Бора; m_l — магнітны квантавы лік. У двух электронаў, што знаходзяцца на адной арбіталі, гэтыя моманты скампенсаваны, таму атамы і малекулы, якія не маюць няспараных электронаў, не валодаюць уласнымі магнітнымі момантамі. Аднак і такія атамы і малекулы, калі трапляюць у знешняе магнітнае поле, узаемадзейнічаюць з ім (выштурхваюцца з яго). Гэты від узаемадзеяння рэчыва з магнітным полем атрымаў назву *дыямагнетызму.* Важнай асаблівасцю дыямагнетызму з'яўляецца незалежнасць яго ад тэмпературы.

Вельмі слабая намагнічанасць дыямагнітных рэчываў, процілеглая напрамку знешняга магнітнага поля, тлумачыцца тым, што ўсе электронныя арбіты ў атамах ці малекулах пад дзеяннем магнітнага поля набываюць вярчальны рух (прэцэсіруюць) вакол напрамку поля. Зыходзячы з мадэлі прэцэсіруючых электронных арбіталей, дыямагнітная ўспрымальнасць атамаў χ_{DA}, аднесеная да 1 моля рэчыва, роўная

$$\chi_{DA} = -\frac{N_A e^2}{6mc^2}\sum \bar{r}^2,$$

дзе N_A — пастаянная Авагадра; e — зарад электрона; m — маса электрона ў стане спакою; c — скорасць святла ў вакууме; $\bar{r}^2$ — сярэдні квадрат адлегласці электрона ад ядра.

Варта адзначыць, што дыямагнітная ўспрымальнасць малекул меншая за суму ўспрымальнасці атамаў, якія складаюць малекулу, на велічыню $N_A\beta$:

$$\chi_{DM} = -\left[\frac{N_A e^2}{6mc^2}\sum \bar{r}^2 - N_A\beta\right].$$

Тут β — фактар, звязаны з будовай малекулы.

Калі атамы і малекулы рэчыва валодаюць уласнымі магнітнымі момантамі (г. зн. маюць няспараныя электроны), то пры змяшчэнні гэтых часціц у магнітнае поле іх магнітныя моманты пачынаюць арыентавацца паралельна полю, надаючы рэчыву *намагнічанасць*. З'ява намагнічвання рэчыва, часціцы якога валодаюць уласным магнітным момантам, названа *парамагнетызмам*.

З павелічэннем напружанасці знешняга поля намагнічанасць рэчыва ўзрастае. Насупраць, павышэнне тэмпературы абцяжарвае арыентацыю і тым самым зніжае намагнічанасць. Пры сярэдніх тэмпературах і слабых палях *намагнічанасць 1 моля парамагнітнага рэчыва* $\sigma_{пм}$ звязана з напружанасцю знешняга поля і тэмпературай наступным чынам:

$$\sigma_{пм} = \frac{N_A^2 \mu^2 H}{3RT},$$

дзе μ — магнітны момант асобнай малекулы; R — газавая пастаянная; T — тэмпература, K.

Выраз для парамагнітнай успрымальнасці набывае выгляд

$$\chi_{пм} = \frac{N_A^2 \mu^2}{3RT}. \qquad (30.1)$$

Суадносіны (30.1) з'яўляюцца матэматычным выразам *закону Кюры:* парамагнітная ўспрымальнасць адваротна прапарцыянальна абсалютнай тэмпературы.

У вадкіх і цвёрдых рэчывах назіраюцца дастаткова моцныя міжмалекулярныя і міжіонныя ўзаемадзеянні, якія змяняюць парамагнітную ўспрымальнасць. Таму ўраўненне (30.1) прымае выгляд

$$\chi_{пм} = \frac{N_A^2 \mu^2}{3R(T + \Delta)}, \qquad (30.2)$$

дзе Δ — пастаянная Вейса, характэрная для кожнага рэчыва, і можа прымаць як дадатныя, так і адмоўныя значэнні.

Ураўненне (30.2) з'яўляецца матэматычнай формай *закону Кюры — Вейса*. Паколькі *дыямагнетызм* χ_{DM} уласцівы ўсім рэчывам без выключэння, поўная магнітная ўспрымальнасць парамагнітнага рэчыва роўная

$$\chi_M = \chi_{DM} + \chi_{пм}.$$

Тут $\chi_{пм} \gg \chi_{DM}$ пры невысокіх тэмпературах. Пры тэмпературах, блізкіх да абсалютнага нуля, або высокіх магніт-

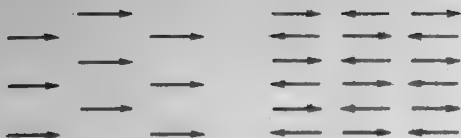
ных палях намагнічанасць парамагнітных рэчываў набліжаецца да насычэння, а парамагнітная ўспрымальнасць перастае падпарадкоўвацца законам (30.1) і (30.2). У гэтых умовах магнітныя моманты ўсіх малекул ці атамаў зарыентаваны паралельна напрамку поля.

Пры наяўнасці ў атамаў рэчыва свабодных электронаў (металы, паўправаднікі) паяўляецца асаблівы від дыя- і парамагнетызму, калі пад уздзеяннем знешняга магнітнага поля спінавыя магнітныя моманты свабодных электронаў арыентуюцца, у выніку чаго ўзнікае парамагнетызм электроннага газу. Пры накладанні знешняга магнітнага поля электроны, якія да гэтага рухаліся хаатычна, пачынаюць перамяшчацца па замкнутых арбіталях, што выклікае дыямагнетызм. Суадносіны дыя- і парамагнетызму для розных металаў неаднолькавыя. Так, у шчолачных металаў пераважае парамагнетызм, а ў сурмы і вісмуту — дыямагнетызм. Пры малых канцэнтрацыях свабодных электронаў (паўправаднікі) магнітная ўспрымальнасць істотна залежыць ад тэмпературы, пры высокіх канцэнтрацыях (металы) — амаль не залежыць ад яе.

Істотны ўплыў на магнітныя ўласцівасці металаў аказвае сіметрыя крышталічнай рашоткі. Чым больш сіметрыя крышталічнай рашоткі адрозніваецца ад кубічнай, тым большы яе ўплыў на магнітныя ўласцівасці свабодных электронаў. Менавіта таму анамальна вялікі дыямагнетызм назіраецца ў сурмы і вісмуту, графіту і металаў, што крышталізуюцца адпаведна ў гексаганальнай, рамбічнай і трыганальнай сінганіях.

Парамагнітныя ўласцівасці цвёрдых цел, якія складаюцца з атамаў ці іонаў, што валодаюць магнітным момантам, таксама ўскладняюцца моцным узаемадзеяннем блізка размешчаных часціц. У выніку гэтага нават пры адсутнасці знешняга поля (але пры дастаткова нізкіх тэмпературах) можа ўзнікнуць *эфект узаемнай самаадвольнай арыентацыі магнітных момантаў*. Вядомы два тыпы такой арыентацыі: *ферамагнетызм*, калі магнітныя моманты накіраваны паралельна (рыс. 30.1.2, *а*) і *антыферамагнетызм*, калі яны зарыентаваны антыпаралельна (рыс. 30.1,2, *б*).

Абедзве гэтыя з'явы рэалізуюцца толькі пры сярэдніх тэмпературах. З ростам тэмпературы вышэй некаторай крытычнай цеплавы рух становіцца больш інтэнсіўным і разбураецца ўзаемная арыентацыя часціц, у выніку чаго як фера-, так і антыферамагнетызм знікаюць і застаецца звычайны парамагнетызм. Крытычная тэмпература



Рыс. 30.1.2. Розныя тыпы самаадвольнай арыентацыі парамагнітных часціц у крышталі.

θ для ферамагнетызму атрымала назву *пункта Кюры*, для антыферамагнетызму — *пункта Неэля*.

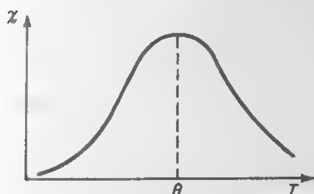
Тыповым прадстаўніком ферамагнітнага рэчыва з'яўляецца металічнае жалеза. Устаноўлена, што кожны крышталь жалеза як бы падзелены на ўчасткі *(дамены)*, якія ўтрымліваюць па $10^4 - 10^{14}$ атамаў. Магнітныя моманты гэтых атамаў зарыентаваны па схеме, паказанай на рыс. 30.1.2, *а*. Прасторавая арыентацыя магнітных момантаў даменаў хаатычная, таму выніковая намагнічанасць усёй сукупнасці даменаў (усяго крышталя) роўна нулю. Пад дзеяннем знешняга магнітнага поля дамены арыентуюцца ўздоўж яго. Чым вышэй напружанасць знешняга поля і чым большы лік даменаў набывае ўпарадкаваную арыентацыю, тым вышэй намагнічанасць рэчыва. Калі зняць знешняе поле, усе працэсы пачынаюць працякаць у адваротным напрамку, але намагнічанасць, як правіла, не становіцца нулявой, прысутнічае так званы *рэшткавы ферамагнетызм*.

З'явы антыферамагнетызму могуць быць скампенсаванымі і нескампенсаванымі.

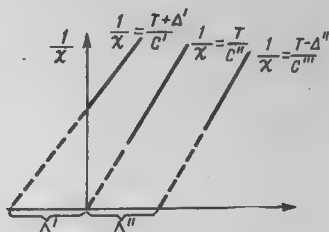
Скампенсаваны антыферамагнетызм характарызуецца тым, што пры нізкіх тэмпературах намагнічанасць рэчыва пры адсутнасці знешняга поля роўная нулю, а пры наяўнасці яго (нават пры высокай напружанасці) — нязначная. З павышэннем тэмпературы ўзрастаючы цеплавы рух спрыяе пераарыентацыі магнітных момантаў асобных часціц, і магнітная ўспрымальнасць скампенсаванага антыферамагнетыка павялічваецца. Пры дасягненні крытычнага пункта Неэля цеплавы рух настолькі разбурае ўзаемную арыентацыю часціц, што антыферамагнетык ператвараецца ў парамагнетык. Гэта азначае, што пры павышэнні тэмпературы магнітная ўспрымальнасць (табл. 30.1) скампенсаванага антыферамагнетыка праходзіць праз максімум (рыс. 30.1.3). Прыкладамі скампенсаваных антыферамагнетыкаў з'яўляюцца FeO, FeS, FeF_2, CoO, CoF_2 і інш.

Табл.30.1. **Магнітная ўспрымальнасць некаторых дыя- і парамагнетыкаў, пункт Кюры ферамагнетыкаў**

Дыямагнетыкі		Парамагнетыкі		Ферамагнетыкі	
рэчыва	$-\chi_{DM}\cdot 10^6$	рэчыва	$+\chi_{ПМ}\cdot 10^6$	рэчыва	пункт Кюры Q, К
(N_2)	50,0	(O_2)	43 709	[Fe]	1043
(H_2)	151,3	(NO)	18 350	[Co]	1363
(NH_3)	226,1	$\{O_2\}$	104 248	[Ni]	631
$\{CO_2\}$	263,1	$[FeCl_2]$	185 260	[Cd]	289
$\{H_2O\}$	163,3	$[FeSO_4]$	1 281 120	[Fe+Si(3 %)]	973
{Sn}	56,5	$[Tb_2(SO_4)_3]$	982 192	{Co+Fe(50 %)]	1253
$\{H_2SO_4\}$	499,9	[MnO]	60 916	$[MnFe_2O_4]$	783
[Bi]	3516,8	$[KO_2]$	40 569	$[Cu_2MnAl]$	723
[AgCl]	615,4	$[V_2O_5]$	1 608	$[BaTiO_3]$	391
$[BiCl_3]$	1256,0	$[WO_2]$	716	$[NaNbO_3]$	913



Рыс. 30.1.3. Характар тэмпературнай залежнасці магнітнай успрымальнасці антыферамагнетыка (θ — пункт Неэля).



Рыс. 30.1.4. Графік залежнасці $1/\chi = f(T)$ для разліку магнітных момантаў і значэнняў Δ.

Калі ў антыферамагнетыку магнітныя моманты атамаў, накіраваныя насустрач адзін аднаму, не цалкам узаемна кампенсуюцца, такую з'яву называюць ***нескампенсаваным антыферымагнетызмам*** ці ***ферымагнетызмам.*** Ей адпавядае наяўнасць даменаў у крышталях, якія па паводзінах падобны на ферамагнетыкі. Ступень нескампенсаванасці ў розных ферамагнітных рэчываў неаднолькавая. Так, ферыты $Fe_2O_3\cdot NiO$ і $Fe_2O_3\cdot MnO$ валодаюць моцным ферымагнетызмам. Нізкая электраправоднасць і параўнальна высокая магнітная пранікальнасць абумовілі шырокае выкарыстанне ферытаў у якасці магнітных матэрыялаў на высокіх і звышвысокіх частотах.

У табл. 30.1 прыведзены прыклады рэчываў, што характарызуюцца праяўленнем разгледжаных відаў магнетызму.

Магнітныя моманты атамаў і малекул, якія важна ведаць, каб разумець магнітныя ўласцівасці рэчыва, вы-

ражаюць праз велічыню ўласнага спінавага моманту электрона μ_B (або магнетон Бора), роўную $9{,}274\times 10^{-24}$ Дж·Тл$^{-1}$. Так, магнітны момант малекулы кіслароду O_2 роўны $2{,}86\mu_B$, іона Cu^{2+} — $1{,}99\mu_B$. Магнітныя моманты розных рэчываў па эксперыментальных даных разлічваюць з дапамогай формул (30.5) і (30.6). Для гэтай мэты будуюць графік залежнасці $1/\chi = f(T)$, які для кожнага з рэчываў мае выгляд адной з прамых на рыс. 30.1.4, і па нахілу прамой з суадносін

$$\frac{N_A^2\mu^2}{3R} = \frac{T_2 - T_1}{1/\chi_2 - 1/\chi_1}$$

знаходзяць значэнне магнітнага моманту μ. Пры экстрапаляцыі прамых да перасячэння з абсцысай можна вызначыць велічыню і знак Δ. Магнітную ўспрымальнасць рэчываў, што знаходзяцца ў розных агрэгатных станах, у шырокім інтэрвале тэмператур і ціску, атрымліваюць эксперыментальна.

Калі даследуемае рэчыва ўвесці ў неаднароднае магнітнае поле, то гэта рэчыва пачне адчуваць дзеянне сілы з боку поля. Магнітнае ўзаемадзеянне, што ўзнікае пад уплывам поля, будзе сімбатна аб'ёмнай магнітнай успрымальнасці, памножанай на аб'ём V рэчыва і напружанасць поля H, г. зн. прапарцыянальна χVH. Калі магнітнае поле неаднароднае і характарызуецца градыентам $\frac{dH}{dx}$ (дзе x — напрамак градыента), то на кожны найтанчэйшы слой dx узору рэчыва будзе дзейнічаць сіла f лінейнага зрушэння ў гэтым напрамку, прапарцыянальная здабытку магнітнага моманту на градыент поля:

$$f = \chi VH\frac{dH}{dx}. \tag{30.3}$$

Каб атрымаць выніковую сілу F, што дзейнічае не на асобныя бясконца тонкія слаі dx, а на ўвесь узор, ураўненне (30.3) трэба праінтэграваць:

$$F = \int_0^A f dx = \chi V\int_H^{H_0} HdH. \tag{30.4}$$

У некаторых выпадках эксперыментальныя ўмовы можна падабраць так, што $H_0\approx 0$. Калі аб'ём узору рэчыва замяніць здабыткам яго даўжыні A на сячэнне S і падставіць ва ўраўненне (30.4), атрымаем выраз

$$F = \frac{1}{2}\chi SAH^2$$

або, узяўшы ўзор рэчыва адзінкавай даўжыні,

$$F = \frac{1}{2}\chi S H^2. \qquad (30.5)$$

Схематычны відарыс прыбора для вымярэння магнітнай успрымальнасці, выходзячы з суадносін (30.5), прыведзены на рыс. 30.1.5. Гэты інтэгральны метад вызначэння сілы магнітнага ўзаемадзеяння рэчыва са знешнім полем атрымаў назву *метаду Л. Гуі.*

Калі атмасфера вакол рэчыва мае такую магнітную ўспрымальнасць, якой нельга грэбаваць, то формула (30.5) прымае выгляд

$$F = \frac{1}{2}(\chi - \chi_0) S H^2. \qquad (30.6)$$

Тут χ_0 — аб'ёмная ўспрымальнасць атмасферы, што акружае рэчыва.

Калі напружанасць поля каля верхняга канца ўзору рэчыва не можа быць прынята роўнай нулю, то ўраўненне (30.6) становіцца больш складаным:

$$F = \frac{1}{2}(\chi - \chi_0)(H^2 - H_0^2) S.$$

Пры вызначэнні сілы магнітнага ўзаемадзеяння F з дапамогай шаляў карыстаюцца суадносінамі

$$F = g\Delta m,$$

дзе g — паскарэнне сілы цяжару; Δm — уяўнае змяненне масы ўзору рэчыва пад дзеяннем магнітнага поля.

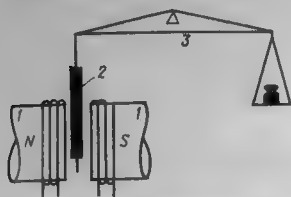
У метадзе Л. Гуі выкарыстоўваюць магнітныя палі з напружанасцю $4 \cdot 10^5 - 12 \cdot 10^5$ А/м. Цвёрдыя кампактныя рэчывы (напрыклад, металы) звычайна вырабляюць у выглядзе цыліндраў. Парашкі і вадкасці змяшчаюць у цыліндрычныя сасуды аднароднага сячэння з дыямагнітнага рэчыва з вядомай успрымальнасцю. Для вымярэнняў пры розных тэмпературах узор рэчыва змяшчаюць у адпаведны тэрмастат (рыс. 30.1.6).

Для вызначэння магнітнай успрымальнасці шырока выкарыстоўваюць *метад М. Фарадэя*, у якім узор рэчыва з невялікай масай m змяшчаюць у неаднароднае магнітнае поле з напружанасцю H пры градыенце ўздоўж восі x, роўным dH/dx. У гэтым выпадку на кропкавы ўзор дзейнічае сіла

$$F = m\chi_m H \frac{dH}{dx},$$

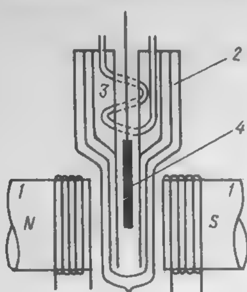
дзе χ_m — магнітная ўспрымальнасць рэчыва.

Схематычны відарыс установкі, якая працуе па метадзе Фарадэя, прыведзены на рыс. 30.1.7. У гэтым прыборы спецыяльны профіль полюсных наканечнікаў магніта



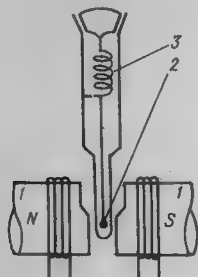
Рыс. 30.1.5. Схематычны відарыс магнітных вагаў Гуі:

1 — полюсныя наканечнікі электрамагніта (або пастаяннага магніта); *2* — цыліндрычны ўзор рэчыва ў полі магніта; *3* — вагі для вымярэння сілы ўзаемадзеяння ўзору рэчыва з магнітным полем.



Рыс.30.1.6. Прылада для вымярэння магнітнай успрымальнасці ў інтэрвале тэмператур ад —190 да +100 °С:

1 — магніт; *2* — сасуд Дзюара; *3* — змеявік для ахаладжэння або награвання; *4* — узор рэчыва.



Рыс. 30.1.7. Схема прыбора, які працуе па метадзе М. Фарадэя:

1 — полюсныя наканечнікі магніта; *2* — узор рэчыва; *3* — спружынныя кварцавыя вагі.

забяспечвае ў вобласці знаходжання рэчыва неабходны градыент поля dH/dx, якому адпавядае ўмова

$$H\frac{dH}{dx} = \text{const}.$$

Ужо адзначалася, што напружанасць поля пры магнітных даследаваннях складае $4\cdot10^5 - 2\cdot10^6$ А/м, калі выкарыстоўваюць электрамагніты з жалезным стрыжнем. Магніты з больш магутнымі палямі выкарыстоўваюць толькі пры спецыяльных даследаваннях; яны, як правіла, не маюць жалезных стрыжняў, бо жалеза ў гэтым выпадку дасягае магнітнага насычэння. Варта адзначыць, што магнітныя палі вышэй за $8\cdot10^5$ А/м могуць аказваць прыметны ўплыў на энергію буйных малекул з малекулярнай масай $10^5 - 10^6$. Пры невысокіх тэмпературах сярэдняя кінетычная энергія цеплавога руху такіх мале-

кул становіцца параўнальнай з энергіяй магнітнага поля. Таму кінетыка хімічных ператварэнняў з удзелам макрамалекул можа залежаць ад напружанасці знешняга магнітнага поля. Энергія цеплавога руху малекул з вялікай малекулярнай масай пры нізкіх тэмпературах настолькі вялікая, што нават пры $H > 8 \cdot 10^5$ А/м не назіраецца прыметнага ўплыву на кінетыку іх хімічных рэакцый.

30.2. ПРЫМЯНЕННЕ МАГНЕТАХІМІЧНЫХ МЕТАДАЎ

Як ужо адзначалася, пры ўтварэнні двухэлектроннай хімічнай сувязі адбываецца ўзаемная кампенсацыя спінаў (магнітных спінавых момантаў μ_s) кожнай пары электронаў. Гэтаму адпавядае рэзкае зніжэнне ўласнага магнітнага моманту малекулы ў параўнанні з атамамі, што яе складаюць, у якіх знаходзяцца няспараныя электроны. Так, у атама вадароду магнітны момант $\mu = 1\mu_B$ (магнетон Бора). Пры ўтварэнні малекулы вадароду H_2 магнітныя спінавыя моманты двух атамаў узаемна кампенсуюцца, так што $\mu = 0$.

Ізаляваны атам кіслароду мае $\mu = 2\mu_B$, які адпавядае двум няспараным электронам. Пры ўтварэнні малекулы вады H_2O няспараныя электроны атама кіслароду і двух атамаў вадароду злучаюцца ў электронныя пары, у выніку чаго $\mu = 0$. Насупраць, пры злучэнні двух атамаў кіслароду ўтвараецца малекула O_2, у якой $\mu = 2{,}86\mu_B$. Гэта сведчыць аб наяўнасці ў малекулы кіслароду двух няспараных электронаў (значэнне чыста спінавага магнітнага моманту для двух няспараных электронаў роўна $2{,}83\mu_B$). Згодна з метадам МА, на двух выраджаных π^*_{2p}-разрыхляючых арбіталях малекулы O_2 знаходзіцца ў адпаведнасці з правілам Хунда па аднаму няспаранаму электрону, што і абумоўлівае парамагнетызм малекулы кіслароду.

Вымярэнне магнітнай успрымальнасці дазваляе выявіць і зрабіць заключэнні аб прыродзе свабодных радыкалаў-часціц, якія характарызуюцца наяўнасцю аднаго або двух (бірадыкалы) няспараных электронаў і маюць важнае значэнне для тлумачэння рэакцыйнай здольнасці рэчываў і механізму хімічных рэакцый. Пры такіх даследаваннях, безумоўна, даводзіцца ўлічваць складаны характар магнетызму (пара-, дыя-, фера- і антыферамагнетызм) і, вымяраючы магнітную ўспрымальнасць, знаходзіць шляхі для вызначэння долі кожнай з гэтых скла-

дальных. Дадатковыя цяжкасці з'яўляюцца пры вывучэнні ўласцівасцей кандэнсаваных рэчываў, у якіх мае месца складанае ўзаемадзеянне паміж малекуламі, атамамі або іонамі ў вадкасці ці крышталі.

Прымяненне *метадаў магнітнай успрымальнасці* ў сукупнасці з данымі па электронных спектрах паглынання можа аказацца плённым для ўстанаўлення структур комплексных злучэнняў. Так, згодна з тэорыяй крышталічнага поля, нізка- і высакаспінавыя комплексы іонаў пераходных металаў адрозніваюцца лікам няспараных электронаў у комплексе, і, такім чынам, яны будуць мець розныя значэнні магнітнага моманту. Таму параўнанне памеранага магнітнага моманту з вылічаным чыста спінавым яго значэннем (табл. 30.2) дазваляе ў асобных выпадках адрозніць высакаспінавыя комплексы ад нізкаспінавых, а таксама ў некаторай ступені меркаваць аб структуры комплексных іонаў.

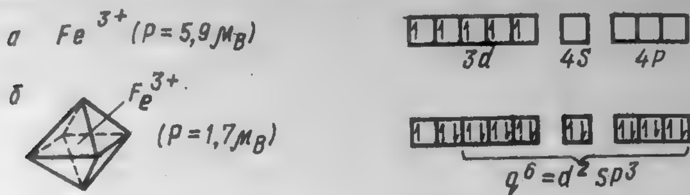
Вызначэнне ліку няспараных электронаў можа таксама даць звесткі аб стане ступені акіслення іона металу ў комплексе.

У якасці прыкладу разгледзім комплексныя іоны, утвораныя трохзарадным іонам жалеза. Для комплекс-

Табл. 30.2. **Тэарэтычныя і эксперыментальныя значэнні $\mu_{эф}$ іонаў элементаў першай устаўной дэкады перыядычнай сістэмы**

Іон	3*d*-электроны	$\mu_{эф.разл}=\sqrt{n(n+2)}$	$\mu_{эф.\ эксп}$	*n*
Sc^{3+}	0	0,00	0,00	0
Ti^{4+}	0	0,00	0,00	0
V^{5+}	0	0,00	0,00	0
Ti^{3+}	1	1,73	1,77—1,79	1
V^{4+}	1	1,73	1,77—1,79	1
V^{3+}	2	2,83	2.76—2,85	2
V^{2+}	3	3,87	3,68—4,00	3
Cr^{3+}	3	3,87	3,68—4,00	3
Mn^{4+}	3	3,87	3,68—4,00	3
Cr^{2+}	4	4,90	4,80—5,06	4
Mn^{3+}	4	4,90	4,80—5,06	4
Mn^{2+}	5	5,92	5,2—6,0	5
Fe^{3+}	5	5,92	5,2—6,0	5
Fe^{2+}	6	4,90	5,0—5,5	4
Co^{2+}	7	3,87	4,4—5,2	3
Ni^{2+}	8	2,83	2,9—3,4	2
Cu^{2+}	9	1,73	1,8—2,2	1
Cu^{1+}	10	0,00	0,00	0
Zn^{2+}	10	0,00	0,00	0

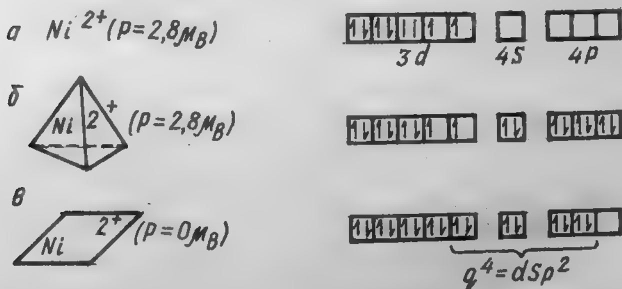
нага злучэння $[NH_4]_3[FeF_6]$ замераны магнітны момант $\mu_{эф} = 5{,}92\mu_B$, у той час як разлічаны для пяці няспараных d-электронаў эфектыўны магнітны момант $\mu_{эф} = 5{,}92\mu_B$ (рыс. 30.2.1, *а*). Параўнанне гэтых велічынь дазваляе



Рыс. 30.2.1. Структуры простага (*а*) і комплекснага (*б*) іонаў трохвалентнага жалеза.

заключыць, што комплекс $[FeF_6]^{3-}$ з'яўляецца высакаспінавым, і засяленне электронаў па арбіталях Fe^{3+}-іона такое ж, як і ў свабодным іоне, а пры ўтварэнні гэтага комплекснага іона ажыццяўляецца знешняя sp^3d^2-гібрыдызацыя. Для комплексу $K_3[Fe(CN)_6]$ замераны магнітны момант $\mu = 2{,}3\mu_B$ з'яўляецца прамежным значэннем паміж разлічанымі з улікам аднаго ($1{,}73\mu_B$) і двух ($2{,}83\mu_B$) няспараных электронаў, г. зн. комплекс $Fe(CN)_6^{3-}$ нізкаспінавы, у ім сувязі носяць пераважна кавалентны характар і ажыццяўляецца ўнутраная sp^3d^2-гібрыдызацыя.

Так, комплексны цыанід-іон у злучэнні $K_2[Ni(CN)_4]$ (рыс. 30.2.2, *в*) дыямагнітны, г. зн. мае $\mu = 0$, у той час як іон Ni^{2+} утрымлівае два няспараныя электроны (рыс. 30.2.2, *а*) і разлічаны для яго магнітны момант складае $2{,}83\mu_B$. Дыямагнетызм гэтай комплекснай солі ўказвае



Рыс. 30.2.2. Структуры простага (*а*), тэтраэдрычнага (*б*) і плоскаквадратнага (*в*) іонаў Ni^{2+}.

на адсутнасць у яе няспараных электронаў, іон $Ni(CN)_4^{2-}$ з'яўляецца нізкаспінавым, і таму аддаецца перавага плоскаквадратнай канфігурацыі, што пацвярджаецца вынікамі рэнтгенаграфічнага даследавання.

У прыведзеных прыкладах для супастаўлення тэарэтычных значэнняў магнітнай успрымальнасці з эксперыментальна вымеранымі быў выкарыстаны так званы эфектыўны магнітны момант $\mu_{эф}$. Яго можна знайсці эксперыментальна, карыстаючыся суадносінамі

$$\mu_{эф} = \sqrt{\frac{3k\chi_M T}{N_A \mu_B^2}}, \quad (30.7)$$

дзе k — пастаянная Больцмана.

Падставіўшы ў (30.7) значэнні вядомых канстант, атрымаем

$$\mu_{эф} = 2{,}84\sqrt{\chi_M T}. \quad (30.8)$$

Для пераходных элементаў $\mu_{эф}$ можна знайсці з ураўнення

$$\mu_{эф} = \sqrt{n(n+2)}, \quad (30.9)$$

тут n — лік няспараных электронаў.

У табл. 30.2 для асобных іонаў прыведзены эксперыментальныя значэнні $\mu_{эф}$ і разлічаныя па формуле (30.9), пры супастаўленні ўстанаўліваюць лік няспараных электронаў іона, што дазваляе ахарактарызаваць хімічную прыроду іона і рашыць некаторыя структурныя задачы. Аднак варта мець на ўвазе, што з-за ўплыву крышталічнага поля і абменных узаемадзеянняў закон Кюры (30.1) выконваецца рэдка, у сувязі з чым тэмпературу T ва ўраўненнях (30.7) і (30.8) неабходна замяніць на $T + \Delta$, г. зн. магнітную ўспрымальнасць дадзеных іонаў трэба вызначаць па ўраўненні Кюры — Вейса.

У адрозненне ад парамагнітных рэчываў, у якіх магнітныя моманты атамаў, што маюць няспараныя электроны, не звязаны паміж сабой, у фера- і антыферамагнітных рэчывах такія носьбіты нескампенсаваных магнітных момантаў узаемадзейнічаюць адзін з адным, ажыццяўляючы ўзаемную арыентацыю. Пры вымярэнні намагнічанасці σ дадзеных рэчываў у моцных магнітных палях можна вызначаць эфектыўныя магнітныя моманты, што характарызуюць валентнасць уладальнікаў гэтых момантаў. Звычайна гэта робяць пры розных тэмпературах і напружанасцях магнітнага поля H. Экстрапаляцыя σ на тэмпе-

ратуру абсалютнага нуля ($T \to 0$) і на нулявое значэнне велічыні, зваротнай напружанасці ($H^{-1} \to 0$), дае гранічнае значэнне, а з яго знаходзяць эфектыўнае значэнне магнітнага моманту па суадносінах

$$\mu_{эф} = \frac{\sigma_{гран} A}{N_A \mu_B},$$

дзе A — атамная маса ферамагнітнага элемента.

У якасці прыкладу ў табл. 30.3 прыведзены эфектыўныя парамагнітныя моманты жалеза, кобальту і нікелю.

Табл. 30.3. **Эфектыўныя парамагнітныя моманты некаторых ферамагнетыкаў**

Элемент	Інтэрвал тэмпературы, К	$\chi_A(T+\Delta)$	$\mu_{эф}$
Fe(δ-фаза)	—	0,0220	3,15
Co	1503—1723	0,0208	3,15
Ni	1198—1473	0,069	1,78

Ферамагнітнымі ўласцівасцямі валодаюць не толькі металы і сплавы, але і некаторыя іншыя злучэнні, у прыватнасці магнетыт Fe_3O_4, магеміт $\gamma - Fe_2O_3$, а таксама парамагнітны гематыт $\alpha - Fe_2O_3$. Магнетахімічнае вывучэнне гэтых злучэнняў дазволіла ўстанавіць, што магнетыт Fe_3O_4 уяўляе сабой двайны аксід $FeO \cdot Fe_2O_3$, у якім тэтраэдрычныя і актаэдрычныя пустоты, утвораныя атамамі кіслароду, займаюць іоны Fe^{3+} і Fe^{2+} у розных суадносінах, прычым тэтраэдрычных пустот удвая больш, чым актаэдрычных. Вылічаныя значэнні эфектыўных момантаў пры насычэнні роўныя $5\mu_B$ для Fe^{3+} і $4\mu_B$ для Fe^{2+}. Эксперыментальнае значэнне магнітнага моманту жалеза ў Fe_3O_4 складае $4{,}2\mu_B$. На аснове гэтага зроблена заключэнне аб наяўнасці ў магнетыту нескампенсаванага антыферамагнетызму.

Пяройдзем да разгляду дыямагнетыкаў, якія складаюць найбольш шматлікае сямейства хімічных злучэнняў, што не маюць няспараных або свабодных электронаў, у тым ліку і большасць арганічных злучэнняў (выключаючы свабодныя радыкалы). Як ужо адзначалася, дыямагнітная ўспрымальнасць уласціва ўсім рэчывам і не залежыць ад тэмпературы, яна на 1—3 парадкі меншая за парамагнітную і мае адваротны знак.

У практычных мэтах, асабліва ў тых выпадках, калі няма надзейных эксперыментальных значэнняў χ_{DM}, для разліку выкарыстоўваюць *метад адытыўнасці ўспрымальнасці іонаў*

$$\chi_{DM} = \chi_{\text{катыён}} + \chi_{\text{аніён}}$$

або адытыўнасці ўспрымальнасці атамаў *(метад Паскаля)*:

$$\chi_{DM} = \sum n_A \chi_{DM} + \lambda,$$

дзе n_A — лік атамаў з успрымальнасцю χ_{DA}; λ — папраўка, якая залежыць ад характару сувязей паміж атамамі.

Метад іоннай адытыўнасці заснаваны на ўяўленні, што дыямагнітная ўспрымальнасць іона вадароду H^+ роўная нулю, таму што ён не мае ніводнага электрона. Зыходзячы з гэтай умовы і ведаючы малекулярныя ўспрымальнасці злучэнняў, былі знойдзены значэнні $\chi_{\text{іон}}$ вялікага ліку іонаў, некаторыя з іх прыведзены ў табл. 30.4.

Метад Паскаля прымяняецца галоўным чынам да арганічных рэчываў, і велічыня χ_{DA} не з'яўляецца тэарэтычнай успрымальнасцю ізаляваных атамаў. Яна ўяўляе сабой некаторую эмпірычную пастаянную, атрыманую на аснове вымераных успрымальнасцей.

Табл. 30.4. **Дыямагнітная малекулярная ўспрымальнасць іонаў** $\chi_{ДМ}$

Іон	$-\chi_{ДМ} \cdot 10^6$	Іон	$-\chi_{ДМ} \cdot 10^6$	Іон	$-\chi_{ДМ} \cdot 10^6$
H^+	0	Cu^{2+}	11	BO_3^{3-}	35
Ag^+	24	Fe^{2+}	13	CN^-	18
Al^{3+}	2	Fe^{3+}	10	CO_3^{2-}	34
B^{3+}	0,2	F^-	11	ClO_4^-	34
C^{4+}	0,1	K^+	13	NH_4^+	11
Cl^-	26	Mg^{2+}	3	NO_3^-	20
Cr^{3+}	11	O^{2-}	12	SO_4^{2-}	40

Паколькі дыямагнітная ўспрымальнасць мае значна меншую велічыню, чым парамагнітная і ферамагнітная, даследаваць дыямагнетыкі цяжка, бо нават слядовыя колькасці прымесей парамагнетыкаў могуць прыметна сказіць вынікі. Напрыклад, калі аналізуемае дыямагнітнае рэчыва ўтрымлівае Fe_3O_4 ці Fe_2O_3 парадку 10^{-4} %, то намагнічанасці за кошт прымесі парамагнітнага і асноўнага дыямагнітнага рэчываў становяцца параўнальнымі.

30.3. ЭЛЕКТРОННЫ ПАРАМАГНІТНЫ РЭЗАНАНС (ЭПР)

Сутнасць ЭПР заключаецца ў тым, што рэчывы, якія ўтрымліваюць электроны з няспаранымі спінамі і знаходзяцца ў пастаянным магнітным полі, могуць паглынаць радыёчастотнае электрамагнітнае выпраменьванне. З'ява ЭПР адкрыта фізікам Е. К. Завойскім у 1944 г., які, вывучыўшы некаторыя заканамернасці, расшырыў вобласць даследавання парамагнітнай рэлаксацыі. Тэарэтычную інтэрпрэтацыю доследаў Завойскага ажыццявіў Я. І. Фрэнкель у 1945 г.

У наш час ЭПР — адзін з важнейшых інструментальных метадаў неарганічнай і каардынацыйнай хіміі. Ён дазваляе атрымаць звесткі аб складзе комплексных злучэнняў у растворы, аб тэрмадынаміцы і кінетыцы рэакцый, спосабах каардынацыі ліганда да цэнтральнага іона, аб будове каардынацыйных злучэнняў і характары сувязі метал — ліганд, аб узаемадзеянні іонаў у крышталічнай рашотцы неарганічных злучэнняў.

З'ява ЭПР абумоўлена магнітнымі ўласцівасцямі электрона. Электрон мае ўласны спін s і адпаведны яму магнітны момант μ_s. Калі змясціць рэчыва ў пастаяннае магнітнае поле H, магнітны момант няспаранага электрона ўзаемадзейнічае з полем. Праекцыя спіна s на напрамак магнітнага поля можа прымаць два значэнні: $-1/2$ (па напрамку поля) і $+1/2$ (супраць напрамку поля). Адпаведна ў электрона ў магнітным полі з'яўляцца два энергетычныя ўзроўні, г. зн. адбудзецца расшчапленне зыходнага ўзроўню E_0 на E_1 і E_2 (рыс. 30.3.1, *б*) з рознасцю энергіі

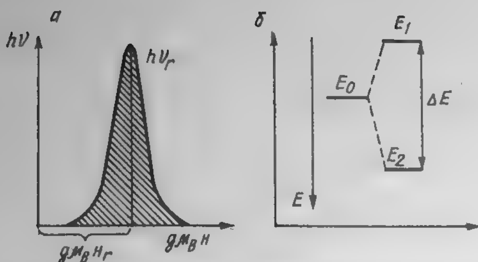
$$\Delta E = E_2 - E_1 = g\mu_B H,$$

дзе g — фактар спектраскапічнага расшчаплення Ландэ, які з'яўляецца мерай эфектыўнага магнітнага моманту электрона: калі магнітны момант вызначаецца толькі спінам s, то $g = 2{,}0023$.

Няспараныя электроны ўсіх парамагнітных часціц рэчыва размяркоўваюцца паміж двума ўзроўнямі па законе Больцмана. Гэта азначае, што адносіны колькасці n_2 электронаў, якія адпавядаюць верхняму ўзроўню E_2, да ліку электронаў n_1, якія адпавядаюць ніжняму ўзроўню E_1, роўныя

$$n_2/n_1 = \exp\left[-\frac{E_2 - E_1}{kT}\right] = \exp\left[-\frac{\Delta E}{kT}\right],$$

дзе k — пастаянная Больцмана; T — тэмпература, К.



Рыс. 30.3.1. Схематычны відарыс найпрасцейшага сігналу ЭПР і расшчаплення электроннага ўзроўню E_0 у знешнім магнітным полі.

Калі на гэты ўзор рэчыва падзейнічаць пераменным магнітным полем з частатой ν і накіраваным перпендыкулярна да пастаяннага магнітнага поля, то пры выкананні ўмовы

$$h\nu = g\mu_B H \tag{30.10}$$

электроны ўзроўню E_1 будуць рэзанансна паглынаць энергію $h\nu$ і пераходзіць на ўзровень E_2. Пры зваротным пераходзе электронаў іх лішкавая энергія можа зноў выдзяляцца ў выглядзе выпраменьвання або шляхам перадачы яе часціцам, што іх акружаюць, узмацняючы цеплавыя ваганні, а таксама пераразмяркоўвацца паміж самімі электронамі. Устанаўленне ў сістэме новага стану і вяртанне ў зыходны стан пасля зняцця ўзбуджальнага электрамагнітнага выпраменьвання называюць *рэлаксацыяй.* Скорасць рэлаксацыі характарызуецца часам спін-рашотачнай рэлаксацыі τ_1 для выпадку перадачы энергіі часціцам, што іх акружаюць, у выглядзе цеплавых ваганняў (фаноны) і спін-спінавай рэлаксацыі τ_2 пры перадачы ўзбуджэння ад электрона да электрона.

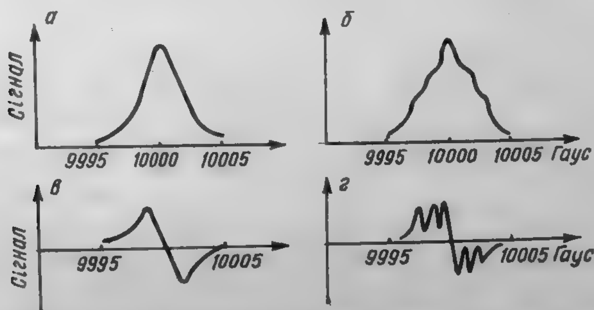
Электронным парамагнітным паглынаннем валодаюць рэчывы, якія маюць няспараныя электроны. Да іх адносяцца: 1) іоны з часткова запоўненай унутранай электроннай абалонкай, напрыклад іоны пераходных элементаў (3*d*-, 4*d*-, 5*d*-, 4*f*-, 5*f*-); 2) арганічныя і неарганічныя свабодныя радыкалы, сярод іх многія неарганічныя радыкалы, што ўтвараюцца пры апраменьванні (PO_3^{2-}, AsO_3^{2-}, NO_3^{2-}, SO_3^{3-}), а таксама шэраг неарганічных малекул (Cl_2O, ClO_2, ClO_3, NO і інш.) з няцотным лікам электронаў; 3) атамы з няцотным лікам электронаў (галагены, вадарод); 4) цэнтры афарбоўкі, якія ўяўляюць

сабой электроны або дзіркі, захопленыя ў розных месцах крышталічнай рашоткі; 5) металы і паўправаднікі з-за наяўнасці ў іх свабодных электронаў.

Спектр ЭПР атрымліваюць пры вар'іраванні напружанасці пастаяннага магнітнага поля H і не змяняючы частату пераменнага поля ν, г. зн. энергію $h\nu$. Калі пабудаваць графік залежнасці энергіі рэзананснага паглынання ад напружанасці пастаяннага магнітнага поля $g\mu_B H$ (рыс. 30.3.1, *а*), то атрымаецца крывая з максімумам, праекцыя якога на вось абсцыс дае велічыню рэзананснай энергіі пастаяннага поля $g\mu_B H_r$, а вышыня — велічыню рэзананснай энергіі паглынання пераменнага магнітнага поля. (Звычайна па восі ардынат адкладваюць не энергію $g\mu_B H$, а напружанасць знешняга магнітнага поля.)

Інтэнсіўнасць паглынання прапарцыянальна колькасці парамагнітных часціц у рэчыве. Пры параўнанні інтэнсіўнасці паглынання энергіі даследуемага рэчыва і стандарта, які ўтрымлівае вядомы лік паглынаючых парамагнітных часціц, можна разлічыць канцэнтрацыю падобных часціц у вывучаемым рэчыве. Пры гэтым іх колькасць вызначаецца не вышынёй максімуму, а плошчай, агібаемай крывой паглынання (гл. заштрыхаваны ўчастак на рыс. 30.3.1, *а*). Спектры ЭПР атрымліваюць не ў выглядзе графікаў залежнасці інтэнсіўнасці паглынання ад напружанасці поля (рыс. 30.3.2, *а, б*), іх выражаюць першай вытворнай крывой паглынання ад напружанасці магнітнага поля (рыс. 30.3.2, *в, г*). Другі спосаб дазваляе палепшыць адрознівальную здольнасць спектра і павысіць адчувальнасць метаду.

Ва ўраўненне (30.10), што акрэслівае ўмову рэзанансу, уваходзіць сумножнік g — фактар спектраскапічнага



Рыс. 30.3.2. Супастаўленне двух розных спосабаў паказу спектра.

расшчаплення, велічыню якога вызначае становішча лініі ЭПР у магнітным полі. Таму g-фактар з'яўляецца важнай характарыстыкай індывідуальнага рэчыва, якая дазваляе яго ідэнтыфікаваць і меркаваць аб электроннай будове.

У выпадку іонаў пераходных металаў g-фактар істотна залежыць ад іх прыроды. Напрыклад, Co^{2+} і Ni^{2+}, уведзеныя ў якасці малой прымесі ў MgO кубічнай сіметрыі, маюць адпаведна g-фактары 4,278 і 2,227; іон Fe^{2+} у крышталі MgO актаэдрычнай сіметрыі мае g-фактар, роўны 3,428.

Магнітныя ўласцівасці парамагнітнай часціцы па розных напрамках прасторы часта бываюць рознымі (анізатрапія), таму g-фактар можа мець некалькі значэнняў. Так, калі ліганды, што акружаюць парамагнітную часціцу, ствараюць поле рамбічнай або больш нізкай сіметрыі, то часціца мае тры g-фактары: g_x, g_y, g_z. Пры аксіяльнай сіметрыі поля існуюць два значэнні: $g_z = g_\parallel$ і $g_x = g_y = g_\perp$, дзе $g_\parallel$-фактар характарызуе эфектыўны магнітны момант у напрамку магнітнага поля, а $g_\perp$ — у плоскасці xy, перпендыкулярнай напрамку поля.

g-Фактар вызначаецца ўраўненнем

$$g = \sqrt{\alpha_1 g_x^2 + \alpha_2 g_y^2 + \alpha_3 g_z^2},$$

дзе α_1, α_2, α_3 — косінусы вуглоў паміж напрамкам знешняга магнітнага поля і восямі x, y, z.

Анізатрапія g-фактару вызначаецца крышталічным полем, ствараемым іонамі або атамамі, што акружаюць парамагнітны іон. Таму парамагнітныя спектры крышталёў з'яўляюцца сродкам вывучэння лакальнай сіметрыі парамагнітнага іона, які ўваходзіць у рашотку дыямагнітнага рэчыва. g-Фактар утрымлівае таксама інфармацыю аб характары сувязі парамагнітнага атама (іона) з часціцамі, што яго акружаюць.

Адзіночная сіметрычная лінія ЭПР на рыс. 30.3.2, *а* характарызуецца інтэнсіўнасцю, шырынёй, формай і месцазнаходжаннем яе ў магнітным полі, якое вызначаецца велічынёй g-фактару. Часта спектр ЭПР складаецца не з адной лініі, а з групы або некалькіх груп ліній, якія могуць быць лініямі тонкай (ТС), звыштонкай (ЗТС) або дадатковай звыштонкай (ДЗТС) структур.

Тонкая структура спектра ЭПР абумоўлена расшчапленнем энергетычных узроўняў у крышталічным полі. У якасці прыкладу ТС разгледзім іон Cr^{3+} са спінам

$s = 3/2$. У гэтым выпадку пры расшчапленні ў магнітным полі ўзроўню E_0 узнікаюць чатыры падузроўні E_1, E_2, E_3 і E_4. Рознасці энергій падузроўняў характарызуюцца квантамі: $\Delta E_{1,2} = h\nu_{1,2}$; $\Delta E_{2,3} = h\nu_{2,3}$; $\Delta E_{3,4} = h\nu_{3,4}$. Для свабоднага ізаляванага іона адлегласць паміж любымі суседнімі падузроўнямі энергіі аднолькавая, таму пры паглынанні кванта энергіі павінен назірацца адзін рэзанансны пік паглынання. У сапраўднасці даводзіцца ўлічваць узаемадзеянне Cr^{3+} з іонамі бліжняга акружэння, у выніку чаго ўмова роўнасці квантаў $h\nu_{1,2}$, $h\nu_{2,3}$ і $h\nu_{3,4}$ не выконваецца. Таму для хромавых квасцоў, якія ўтрымліваюць іон Cr^{3+}, замест аднаго піку паяўляюцца тры, што і вызначае ТС спектра ЭПР.

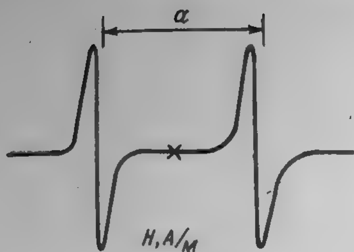
Паяўленне эфекту ЗТС звязана з узаемадзеяннем магнітнага моманту няспаранага электрона з магнітным момантам ядра. Звыштонкае ўзаемадзеянне ўяўляе вялікую цікавасць для ЭПР-спектраскапіі, паколькі атрымліваюцца характэрныя спектры, па якіх можна праводзіць ідэнтыфікацыю парамагнітнай часціцы, а таксама атрымліваць звесткі аб дэлакалізацыі няспаранага электрона па парамагнітным злучэнні.

У якасці прыкладу разгледзім узнікненне ЗТС у атаме вадароду, ядро якога ўяўляе сабой пратон. Спін пратона $J = 1/2$, і таму магчымы дзве процілеглыя арыентацыі яго магнітнага моманту: $+1/2$ і $-1/2$. Магнітны момант пратона стварае невялікае ўласнае магнітнае поле з напружанасцю H_0, прычым у залежнасці ад арыентацыі спіна пратона гэта поле будзе складвацца са знешнім полем $h\nu/g\mu_B$ або аднімацца ад яго:

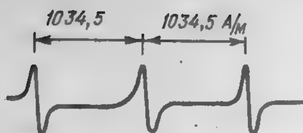
$$H' = \frac{h\nu}{g\mu_B} - H_0 \text{ і } H'' = \frac{h\nu}{g\mu_B} + H_0. \qquad (30.11)$$

У выніку гэтага, як паказана на рыс. 30.3.3, у спектры ЭПР атама вадароду замест аднаго піка рэзананснага паглынання ўтвараюцца два аднолькавыя пікі ЗТС, якія адпавядаюць напружанасцям магнітнага поля (30.11). У агульным выпадку пры ўзаемадзеянні электроннага спіна з адным ядзерным спінам J узнікае $(2J+1)(2S+1)$ станаў і назіраецца спектр з $(2J+1)$ ліній роўнай інтэнсіўнасці.

У якасці прыкладу на рыс. 30.3.4 прыведзены спектр аніён-радыкалу $ON(SO_3)_2^{2-}$. Ён складаецца з трох ліній роўнай інтэнсіўнасці, што абумоўлена звыштонкім узаемадзеяннем няспаранага электрона з адным ядром ^{14}N, для якога $J = 1$ і $2J + 1 = 3$.



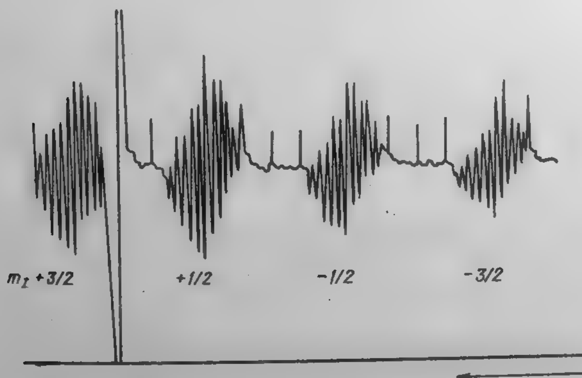
Рыс. 30.3.3. Спектр ЭПР атама вадароду.



Рыс. 30.3.4. Спектр аніён-радыкалу $ON(SO_3)_2$ у водным растворы 0,01 М $[ON(SO_3)_2Na_2]$ пры 300 К.

Калі ЗТС абумоўлена ўзаемадзеяннем з неэквівалентнымі ядрамі, то спектр ускладняецца. Характэрным прыкладам спектра з ЗТС ад неэквівалентных ядзер з'яўляецца спектр біс-саліцылальдэгідамінату медзі (II) (рыс. 30.3.5), у якім кожны кампанент ЗТС ад ядзер ^{63}Cu складаецца з 11 ліній.

Паяўленне дадатковай звыштонкай структуры ўзнікае пры ўзаемадзеянні няспаранага электрона з двума ці болей эквівалентнымі ядрамі (напрыклад, пратонамі), тады ў спектры ЭПР узнікае $2nI+I$ ліній ЗТС рознай інтэнсіўнасці, дзе n — лік ядзер са спінам I. Для прыкладу на рыс. 30.3.6. прыведзены спектр ЭПР іонаў Mn^{2+} у апатыце пры даўжыні хвалі высокачастотнага поля $\lambda = 3 \cdot 10^{-2}$ м. У спектры відаць пяць гарызантальных



Рыс. 30.3.5. Спектр біс-саліцылальдэгідімінату медзі (II).

Рыс. 30.3.6. Спектр ЭПР іонаў Mn^{2+} у апатыце.

ліній ТС, кожная з якіх расшчэплена на шэсць звыштонкіх кампанентаў.

Вядомы два тыпы звыштонкага ўзаемадзеяння: *анізатропнае*, якое вызначаецца дыполь-дыпольным узаемадзеяннем магнітных момантаў ядра і няспаранага электрона, і *ізатропнае*, ці *кантактнае*, якое з'яўляецца ў выніку таго, што шчыльнасць верагоднасці ψ^2 электроннага «воблака» няспаранага электрона ў пункце знаходжання ядра не роўна нулю.

Анізатропнае ўзаемадзеянне колькасна вызначаецца вуглом паміж напрамкам знешняга магнітнага поля і лініяй, што праходзіць праз ядро атама і арбіталь няспаранага электрона. У полікрышталічных узорах рэчыва напрамак такіх ліній дастаткова адвольны, у выніку чаго ЗТС атрымліваецца невыразнай. У вадкіх узорах рэчыва любыя напрамкі гэтых ліній роўнаверагодныя, таму ЗТС за кошт анізатропнага ўзаемадзеяння адсутнічае. Асноўнай колькаснай характарыстыкай ЗТС з'яўляецца *канстанта звыштонкага расшчаплення* a_i, якую разлічваюць з суадносін

$$a_i = \frac{8\pi M}{3J} \psi^2,$$

дзе M — ядзерны магнетон; J — ядзерны спін.

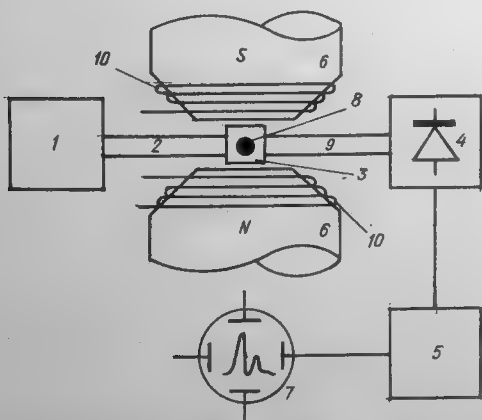
Велічыня ψ^2 не абарочваецца ў нуль у пункце ядра толькі тады, калі няспараны электрон знаходзіцца на атамнай s-арбіталі або малекулярнай σ-арбіталі. Пры дадзеных абставінах не абарочваецца ў нуль і велічыня a_i. Так, для ізаляванага атама вадароду $a_i = 4{,}0764$ А/м. Пры анізатропным узаемадзеянні ЗТС узнікае нават у тых выпадках, калі няспараны электрон знаходзіцца на π-арбіталі.

Спектры ЭПР рэгіструюць з дапамогай радыёспектрометраў або спектрометраў ЭПР. З умовы рэзанансу (30.10) $h\nu = g\mu_B H$ відаць, што для выяўлення рэзанансу трэба мяняць або частату ν, або напружанасць магнітнага поля H (апошняе тэхнічна больш простае і выкарыстоўваецца ва ўсіх стандартных спектрометрах ЭПР).

Большасць стандартных спектрометраў ЭПР працуе на даўжыні хвалі $3{,}2 \cdot 10^{-2}$ м ($\nu \approx 9400$ МГц), што адпавядае

напружанасці магнітнага поля $H \approx 2{,}63 \cdot 10^5$ А/м пры $g = 2$. Для дэталёвых структурных даследаванняў бывае неабходна вымяраць спектры ЭПР на некалькіх частотах. Такія вымярэнні праводзяць як на доўгіх (да 1,0 м), так і на кароткіх ($8 \cdot 10^{-3}$ і $4 \cdot 10^{-3}$ м) хвалях, што адпавядае велічыні напружанасці магнітнага поля ад некалькіх тысяч да некалькіх соцень тысяч А/м.

Схема адной з найпрасцейшых установак для запісу спектраў ЭПР прыведзена на рыс. 30.3.7. Згодна з гэтай схемай, магутнасць ад генератара звышвысокачастотных (ЗВЧ) ваганняў (клістрона) па хваляводу *2* падаецца ў аб'ёмны рэзанатар, куды змяшчаецца даследуемы ўзор. Аб'ёмны рэзанатар, настроены на частату генератара ваганняў, размяшчаецца ў прамежку паміж полюсамі электрамагніта, напружанасць поля якога можна паступова змяняць. У працэсе доследу пры паступовым змяненні напружанасці поля магніта атрымліваюць такія суадносіны паміж частатой ваганняў поля ν у рэзанатары і напружанасцю H поля магніта, якія задавальняюць умове рэзанансу. У выніку дасягаецца рэзананснае паглынанне рэчывам энергіі ЗВЧ, якое праяўляе сябе ў мадуляваным сігнале. Гэты сігнал па хваляводу *9* падаецца на ЗВЧ-дэтэктар, потым паступае на ўзмацняльнік, а адтуль —



Рыс. 30.3.7. Блок-схема найпрасцейшага радыёспектрометра:
1 — генератар ваганняў ЗВЧ; *2, 9* — хваляводы; *3* — аб'ёмны рэзанатар; *4* — дэтэктар ЗВЧ; *5* — узмацняльнік; *6* — электрамагніт; *7* — рэгіструючы прыбор; *8* — узор у аб'ёмным рэзанатары; *10* — катушка мадуляцыі.

на рэгіструючую прыладу — запісваючы прыбор (самапісец) ці электронна-прамянёвы асцылограф, на экране якога паяўляецца відарыс спектра ЭПР.

Разгледзім падрабязней некаторыя разнавіднасці радыёспектрометраў. Вядомы два асноўныя тыпы спектрометраў ЭПР. У адным з іх парамагнітнае рэзананснае паглынанне фіксуецца па змяненні магутнасці праходзячай праз рэчыва хвалі *(метад праходзячай хвалі)*, а ў другім — па змяненні магутнасці адбітай ад рэчыва хвалі *(метад адбітай хвалі)*.

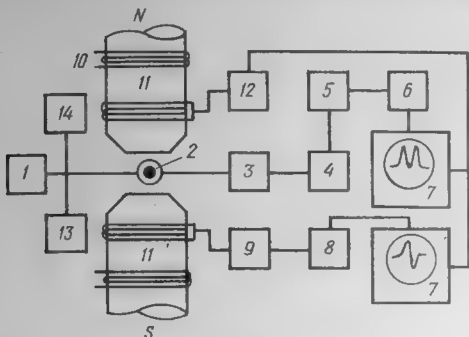
Па метадах індыкацыі спектраў гэтыя спектрометры падзяляюць на групы: 1) індыкацыя на пастаянным току; 2) дэтэктаванне з наступным узмацненнем на нізкай частаце; 3) мадуляцыйны метад; 4) супергетэрадынны метад; 5) метад спінавага рэха. У першым метадзе, які выкарыстаў Е. К. Завойскі, ЗВЧ сігнал, што прайшоў праз вымяральную поласць (рэзанатар) з рэчывам (або адбіты ад яе), выпрамляецца і праз кампенсацыйную схему падаецца на адчувальны гальванометр. Рэзанансную крывую паглынання будуюць па пунктах адхілення гальванометра — напружанасць пастаяннага магнітнага поля H.

Адчувальнасць любога радыёспектрометра павышаецца, калі выкарыстоўваецца мадуляцыя статычнага поля H магнітным полем гукавой частаты. Пры гэтым можна дабіцца мадуляцыі магутнасці, якая праходзіць праз рэзанансную поласць (або адбітай ад яе). Далей мадуляцыю магутнасці ўзмацняюць і падаюць на асцылограф, гарызантальная разгортка якога сінхранізавана з частатой мадуляцыі. На рыс. 30.3.7 паказаны менавіта мікрахвалевы спектрометр з нізкачастотнай мадуляцыяй магнітнага поля (з дапамогай катушак мадуляцыі). Ён працуе па метадзе праходзячай хвалі.

Наступная ступень павышэння адчувальнасці радыёспектрометра заключаецца ў выкарыстанні высокачастотнай (ВЧ) мадуляцыі магнітнага поля. У гэтым метадзе акрамя мадуляцыі поля H на гукавой частаце ν_1 прымяняюць другую мадуляцыю на дастаткова высокай частаце ν_2. З увядзеннем другой мадуляцыі доля нізкачастотных шумоў у крышталічным дэтэктары становіцца мізэрна малой, што і дазваляе павялічыць адчувальнасць, калі ўвесці ўзмацненне на частаце ν_2.

У адным з радыёспектрометраў гэтага класа крыніцай ЗВЧ магутнасці з'яўляецца генератар на $\lambda = 1{,}2 \cdot 10^{-2}$ м$^{-1}$. Мадуляцыя ажыццяўляецца на частотах $\nu_1 = 60$ Гц (гукавая) і $\nu_2 = 462{,}5$ кГц (ВЧ). Блок-схема гэтага радыё-

спектрометра прыведзена на рыс. 30.3.8. Тут ЗВЧ-магутнасць ад генератара (клістрона) праз рэзанансную поласць трапляе на дыодны крышталічны дэтэктар. Сістэма ўключае ў сябе ўстройствы *13* і *14* для вымярэння



Рыс. 30.3.8. Схема мікрахвалевага спектраскопа з двайной мадуляцыяй поля:

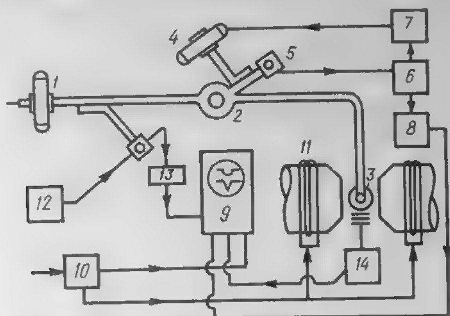
1 — мікрахвалевы генератар; *2* — рэзанансная поласць з узорам рэчыва; *3* — дэтэктар; *4* — узмацняльнік высокіх частот $\nu_2+\Delta\nu$ (462,5 кГц); *5* — лінейны дэтэктар; *6* — узмацняльнік гукавой частаты (60 Гц); *7* — асцылографы; *8* — фазаадчувальны дэтэктар; *9* — фазавярчальнік частаты ν_2; *10* — катушка мадуляцыі частаты ν_2; *11* — катушка мадуляцыі частаты ν_1; *12* — фазавярчальнік частаты ν_1; *13* — кантроль частаты; *14* — кантроль магутнасці.

дыўжыні хвалі, а таксама для рэгулявання і кантролю магутнасці, што трапляе ў рэзанатар з рэчывам. Сігнал, які ўзнікае на выхадзе, паступае ва ўзмацняльнік, настроены на частату 462,5 кГц з шырынёй паласы прапускання 8 кГц, потым — на лінейны дэтэктар, узмацняльнік першай частаты мадуляцыі і электронныя асцылографы. Пры гэтым першы асцылограф дае на экране відарыс модуля вытворнай формы лініі. Напружанне часавай разгорткі асцылографаў падаецца ад катушак нізкачастотнай мадуляцыі праз фазавярчальнік. На другі асцылограф сігнал паступае з фазаадчувальнага дэтэктара, у апорным канале якога ўстаноўлены фазавярчальнік частаты мадуляцыі ν_2, а асцылаграма паказвае вытворную лініі рэзананснага паглынання ўзору рэчыва. Прыборы гэтага тыпу зручныя для вывучэння ходу хімічных рэакцый.

Супергетэрадзінны метад вымярэння парамагнітнага рэзанансу заснаваны на выкарыстанні вымяральнага клістрона з частатой ν_1 і дапаможнага — з частатой ν_2. На прамежнай частаце, роўнай рознасці $\nu_1 - \nu_2$ і складаючай некалькі дзесяткаў (каля 30 МГц) мегагерц, вядзецца ўзмацненне сігналу, што атрымліваецца пры разбалансіроўцы ЗВЧ-маста з-за парамагнітнага паглы-

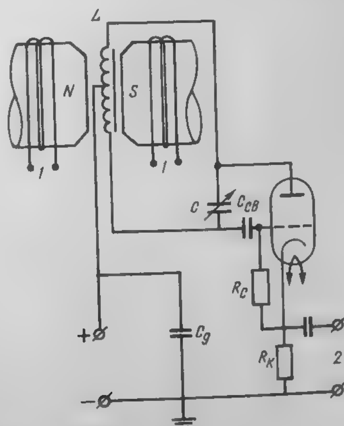
нання рэчывам. Сігнал узмацняецца на прамежнай частаце $\nu_1 - \nu_2$ (рыс. 30.3.9).

Пры рабоце ў больш нізкачастотным дыяпазоне ЗВЧ даследуемае рэчыва змяшчаюць не ў рэзанансную по-



Рыс. 30.3.9. Схема мікрахвалевага спектраскопа, які працуе па супергетэрадзінным метадзе:
1 — мікрахвалевы генератар (клістрон); *2* — гібрыднае кольца (Т-мост) або прылада для складвання хваль; *3* — рэзанансная поласць з узорам рэчыва; *4* — клістрон гетэрадзіну; *5* — змяшальнік; *6* — узмацняльнік прамежнай частаты; *7* — аўтаматычная падстройка частаты гетэрадзіну; *8* — відэаўзмацняльнік; *9* — асцылограф; *10* — фазаврчальнік; *11* — катушка мадуляцыі; *12* — множнік частаты; *13* — прыёмнік; *14* — пратонны флюксметр.

ласць, а ў катушку індуктыўнасці, якая з'яўляецца састаўной часткай контуру электроннага генератара (рыс. 30.3.10).



Рыс. 30.3.10. Схема вымярэння сігналу рэзананснага паглынання ў радыёчастотным дыяпазоне:
1 — катушкі мадуляцыі; *2* — выхад да нізкачастотнага ўзмацняльніка.

30.4. ЯДЗЕРНЫ МАГНІТНЫ РЭЗАНАНС (ЯМР)

Сутнасць ЯМР заключаецца ў рэзанансным паглынанні электрамагнітных хваль рэчывам, якое знаходзіцца ў пастаянным магнітным полі, пры ўмове, што гэта паглынанне выклікана ядзерным магнетызмам (гэтым ЯМР адрозніваецца ад ЭПР).

Ядзерны магнетызм абумоўлены наступнымі ўласцівасцямі ядзер атамаў: выніковым спінам, які вызначаецца спінамі пратонаў і нейтронаў, што ўваходзяць у склад ядра, і размеркаваннем дадатнага зараду па ядры.

Калі спіны пратонаў і нейтронаў ядра спараныя, то выніковы спін адсутнічае і квантавы лік ядзернага спіна $J=0$ (рыс. 30.4.1, *а*). Пры гэтым размеркаванне дадатнага зараду ў ядры сферычнае, і яго так званы квадрупольны момант $eQ=0$ (тут e — элементарны зарад, роўны $1{,}602\cdot10^{-19}$ Кл, Q — мера адхілення размеркавання зараду ад сферычнай сіметрыі).

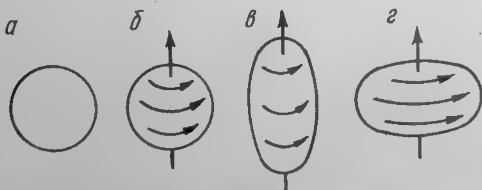
Калі спіны пратонаў і нейтронаў скампенсаваны не цалкам, так, што $J=1/2$, то ядро захоўвае сферычнае размеркаванне зарадаў, г. зн. $Q=0$ (рыс. 30.4.1, *б*). Наяўнасць няспаранага спіна $J=1/2$ абумоўлівае паяўленне ядзернага магнітнага моманту M, які звязаны з момантам колькасці руху P суадносінамі

$$M=\gamma P=\frac{e}{2m_pc}P,$$

дзе γ — гірамагнітныя суадносіны $e/2m_pc$; e — элементарны зарад; m_p — маса пратона, роўная $1836{,}5m_e$; c — скорасць святла ў вакууме.

У ядзер, якія не маюць выніковага спіна ($J=0$), $M=0$.

Пры $J\geqslant1$ ядро мае спін, а размеркаванне пратон-



Рыс. 30.4.1. Тыпы ядзер:
а — сферычнае (спін $J=0$, $eQ=0$) з цотным лікам пратонаў і нейтронаў; *б* — сферычнае $\left(J=\frac{1}{2},\ eQ=0\right)$; *в* — выцягнутае ($J\geqslant1$, $eQ>0$); *г* — пляскатае ($J\geqslant1$, $eQ<0$).

нага зараду ў ім будзе адрозніваўцца ад сферычнага. Умове $Q > 0$ адпавядае форма ядра, выцягнутая ўздоўж напрамку поля, а $Q < 0$ — сплясканая адносна напрамку поля. Для ядзер з цотнымі лікамі пратонаў і нейтронаў $J = 0$, $M = 0$. Яны адносяцца да тыпу a (гл. рыс. 30.4.1), і спектры ЯМР для іх атрымаць нельга.

Для атамаў, ядры якіх маюць $J \geqslant 1$, акрамя спектраў ЯМР у некаторых выпадках можна назіраць таксама эфект і спектры ядзернага квадрупольнага рэзанансу (ЯКР).

Ядры, якія характарызуюцца $J = 1/2$, найбольш зручныя для атрымання спектраў ЯМР з-за вялікіх велічынь іх магнітных момантаў. Прыкладамі элементаў з такімі ядрамі могуць служыць ^{1}H і ^{19}F. Прыкладамі другіх цікавых для вывучэння хімічнай прыроды злучэнняў элементаў, якім уласціва наяўнасць эфекту ЯМР, з'яўляюцца, ^{11}B $(J = 3/2)$, ^{13}C $(J = 1/2)$, ^{14}N $(J = 1)$, ^{17}O $(J = 5/2)$, ^{31}P $(J = 1/2)$.

Калі ядро атама, якое мае магнітны момант M, змясціць у магнітнае поле з напружанасцю H (звычайна выкарыстоўваюць палі $8 \cdot 10^4 - 1{,}6 \cdot 10^5$ А/м), то вектар моманту пачне прэцэсіраваць вакол сілавых ліній, г. зн. у напрамку знешняга поля H (рыс. 30.4.2). Вуглавая скорасць прэцэсіі ω_0, а таксама адпаведная ёй частата ν_0 звязаны з напружанасцю знешняга магнітнага поля H суадносінамі

$$\omega_0 = 2\pi\nu_0 = \gamma H,$$

адкуль

$$\nu_0 = \frac{\gamma}{2\pi} H. \qquad (30.12)$$

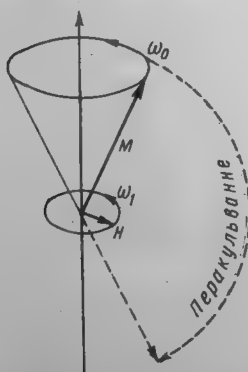
Так, для ядра атама вадароду (пратону) у полі $H = 8 \cdot 10^5$ А/м частата прэцэсіі $\nu_0 = 42{,}6$ МГц $(\gamma = 2{,}67 \cdot 10^4)$. Для стварэння ўмовы рэзанансу перпендыкулярна адносна ядра, якое прэцэсіруе, накладваюць слабае электрамагнітнае поле, частата ваганняў якога ν_1 і напружанасць H_1. Калі ν_1 адрозніваецца ад ν_0, то гэта выклікае толькі невялікія і кароткачасовыя ўскаламучванні прэцэсіі ядра. Пры ўмове $\nu_1 = \nu_0$ рух поля H_1 стане сінхронным з прэцэсійным рухам ядра атама, паяўляецца пастаяннае ўскаламучваючае дзеянне, якое «перакульвае» магнітны момант ядра ў напрамку, супрацьлеглым першапачатковаму. Энергія «перакульвання» фіксуецца ў выглядзе сігналу рэзананснага паглынання. Гэта з'ява ляжыць у аснове метаду ЯМР.

У параграфе 30.3 былі разгледжаны аналагічныя паводзіны электроннага магнітнага моманту ў знешнім магнітным полі пры накладанні рыдыёчастотнага поля, якія праяўляліся пры ўтварэнні спектраў ЭПР. Фактычна адрозненне паміж гэтымі відамі рэзанансу заключаецца ў тым, што частата ЭПР прыкладна ў 2000 разоў большая за частату ЯМР. Гэта і не дзіўна, паколькі магнітны момант электрона роўны прыблізна $9{,}274 \cdot 10^{-24}$ Дж/Тл, а пратона — $5{,}051 \cdot 10^{-27}$ Дж/Тл.

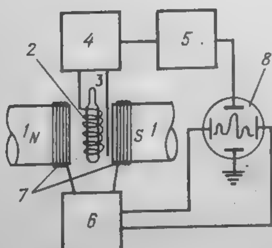
У полі магніта 1 Тл частата, якая патрабуецца для ЭПР пераходу пры $g = 2$, складае каля 28 000 МГц, у той час як пратоннаму магнітнаму рэзанансу (ПМР) адпавядае частата ўсяго 42 МГц. Пры напружанасці поля магніта 0,32 Тл пераходы ЭПР маюць месца пры частотах у ЗВЧ-вобласці (9000 МГц), у тым жа полі пераходам ЯМР адпавядае радыёчастотная вобласць. Гэтыя адрозненні тлумачаць той факт, што метады ЯМР і ЭПР маюць рознае інструментальнае афармленне.

Схематычны відарыс устаноўкі для назірання ЯМР прыведзены на рыс. 30.4.3. Ампула з рэчывам змяшчаецца ў ВЧ катушку індуктыўнасці, якая стварае ВЧ поле H_1. Катушка з рэчывам размяшчаецца паміж палюсамі электрамагніта з напружанасцю поля H. Пры гэтым абавязкова ўзаемная перпендыкулярнасць палёў H і H_1. Змяняючы або напружанасць поля H, або частату ν_0, можна дабіцца выканання ўмовы

$$\nu_0 = \nu_1,$$

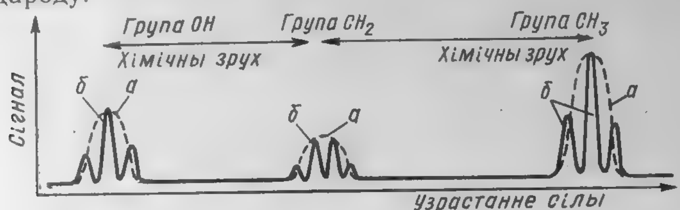


Рыс. 30.4.2. Прэцэсія ядзернага моманту *M* у знешнім магнітным полі H і ўзаемадзеянне са слабым полем H_1, што знаходзіцца ў стане вярчэння.



Рыс. 30.4.3. Схематычны відарыс устаноўкі для назірання ЯМР: *1* — магніт; *2* — ВЧ катушка; *3* — ампула з узорам рэчыва; *4* — генератар высокай частаты; *5* — прыёмнік (узмацняльнік і дэтэктар); *6* — генератар магнітнай разгорткі; *7* — катушкі магнітнай разгорткі; *8* — катодны асцылограф.

якая рэгіструецца ў выглядзе невялікага змянення напружанасці ў контуры 2. Гэты сігнал дэтэктуецца і ўзмацняецца электронным устройствам і падаецца на самапісец або асцылограф, на экране якога электронны прамень вырысоўвае крывую рэзананснага паглынання (спектр ЯМР). Характэрны выгляд крывой прыведзены на рыс. 30.4.4, дзе паказаны спектр C_2H_5OH на ядрах атамаў вадароду.



Рыс. 30.4.4. Спектр ЯМР пратонаў малекул C_2H_5OH у залежнасці сігналу ад сілы поля.

У рэальных рэчывах ядзерны рэзананс назіраецца не строга на адной частаце, а ў акрэсленым інтэрвале частот, што звязана з узаемным уплывам магнітных момантаў ядзер і арбітальных электронаў. Таму спектры ЯМР нясуць у сабе інфармацыю не толькі аб уласцівасцях ядзер, але і аб іх акружэнні, г. зн. аб будове і міжатамным (міжмалекулярным) узаемадзеянні ў рэчыве, што і тлумачыць цікавасць хімікаў да гэтых спектраў.

Электроны экраніруюць ядро. У выніку гэтага напружанасці знешняга поля H і поля на ядры, зmenенага ўплывам электронаў, H_N адрозніваюцца паміж сабой, што выражаецца некаторай канстантай экраніравання σ:

$$\sigma = \frac{H - H_N}{H}. \qquad (30.13)$$

Значэнні σ абумоўлены асаблівасцямі хімічных сувязей у рэчыве, а таксама адрозненнем электраадмоўнасцей атамаў і груп атамаў.

Прааналізуем у гэтай сувязі прыведзены на рыс. 30.4.4 спектр ЯМР C_2H_5OH (нізкае адрозніванне палос). Тут пратон, звязаны з электраадмоўным атамам кіслароду ў групу OH, найменш экраніраваны (электрон атама вадароду ў значнай ступені зрушаны да кіслароду), і таму сігнал ПМР гэтай групы назіраецца пры меншай напружанасці поля H у параўнанні з другімі пратонамі. Плошчы пікаў груп OH, CH_2, CH_3 адносяцца паміж сабой, як 1:2:3,

г. зн. прапарцыянальны лікам атамаў вадароду ў групах OH, CH_2, CH_3.

Каб вызначыць напружанасць поля, пры якім ядры атамаў вадароду паглынаюць энергію ад радыёчастотнай крыніцы, шкалу напружанасці магнітнага поля H (вось абсцыс на рыс. 30.4.4) можна пракалібраваць, карыстаючыся ўраўненнем (30.12).

Атрымаць дакладныя значэнні напружанасці H і H_N цяжка, у сувязі з чым прымяняюць *метад градуіроўкі па стандартнаму рэчыву*. Для гэтай мэты вымяраюць рознасць напружанасцей поля, пры якіх назіраецца эфект паглынання ў стандартным рэчыве ($H_{ст}$) і даследуемым узоры рэчыва ($H_{уз}$). У адпаведнасці з ураўненнем (30.13) запішам:

$$H = H_{уз}(1 - \sigma_{уз}),$$
$$H = H_{ст}(1 - \sigma_{ст}), \qquad (30.14)$$

дзе $\sigma_{уз}$ і $\sigma_{ст}$ — пастаянныя экраніравання ўзору і стандарта.

Падзяліўшы ўраўненні (30.14) адно на другое

$$\frac{1 - \sigma_{ст}}{1 - \sigma_{уз}} = \frac{H_{уз}}{H_{ст}}$$

і зрабіўшы пераўтварэнне, атрымаем

$$\frac{\sigma_{уз} - \sigma_{ст}}{1 - \sigma_{уз}} = \frac{H_{уз} - H_{ст}}{H_{ст}}. \qquad (30.15)$$

З улікам умовы $\sigma \ll 1$ ураўненне (30.15) набывае выгляд

$$\sigma_{уз} - \sigma_{ст} = \frac{H_{уз} - H_{ст}}{H_{ст}}. \qquad (30.16)$$

Рознасць $\sigma_{уз} - \sigma_{ст}$ называюць хімічным зрухам і абазначаюць сімвалам δ. У адпаведнасці з суадносінамі (30.12) можна запісаць

$$\nu_{уз} = \frac{\gamma}{2\pi} H_{уз} \quad і \quad \nu_{ст} = \frac{\gamma}{2\pi} H_{ст}. \qquad (30.17)$$

Падставіўшы ўраўненні (30.17) у (30.16), знойдзем

$$\delta = \frac{\nu_{уз} - \nu_{ст}}{\nu_{ст}}. \qquad (30.18)$$

Паколькі частоты $\nu_{уз}$, $\nu_{ст}$ і ν_0 мала адрозніваюцца паміж сабой, а абсалютныя значэнні іх каля $5 \cdot 10^7$ Гц (для пратонаў), без прыметнай памылкі ў назоўніку вы-

раза (30.18) замест $\nu_{ст}$ можна падставіць ν_0 — фіксаваную частку крыніцы. У выніку атрымліваем

$$\delta = \frac{\nu_{уз} - \nu_{ст}}{\nu_0}. \tag{30.19}$$

Згодна з гэтай формулай, хімічны зрух δ вымяраецца адносна стандартнага рэчыва, магнітныя ядры якога структурна эквівалентныя. Так, для рэзанансу на пратонах стандартамі служаць тэтраметылсілан, цыклагексан, вада і інш. На рыс. 30.4.4, *а* адлегласць паміж максімумамі CH_3- і CH_2-груп роўна 98 Гц пры $\nu_0 = 4 \cdot 10^7$ Гц, адсюль $\delta = 2{,}45 \cdot 10^{-6}$. Звычайна хімічны зрух вымяраюць у мільённых долях (м. д.), памнажаючы адносіны (30.19) на 10^6.

Веданне хімічных зрухаў дазваляе ідэнтыфікаваць розныя групы атамаў у малекулах, а па размеркаванні інтэнсіўнасці спектра — вызначаць лік неэквівалентных ядзер.

На рыс. 30.4.4, *б* паказаны спектр ЯМР высокага адрознівання палос малекул C_2H_5OH. З рысунка відаць, што высокае адрозніванне ўскрывае тонкую структуру пікаў, якія адпавядаюць групам OH, CH_2 і CH_3. Гэта тонкая структура тлумачыцца з'явай, якая атрымала назву *спінспінавага расшчаплення.* Прычынай узнікнення такога эфекту служыць узаемадзеянне ядзер праз свае электронныя абалонкі. Справа ў тым, што магнітныя моманты ядзер імкнуцца пэўным спосабам арыентаваць спіны акружаючых іх электронаў, тыя ў сваю чаргу — спіны электронаў суседніх ядзер, а праз гэтыя электроны арыентацыя перадаецца на суседнія ядры і г. д. У прыведзеным прыкладзе сігнал пратона гідраксілу расшчэплены на тры вузкія максімумы ў выніку ўзаемадзеяння з пратонамі CH_i-груп.

Тонкая структура ЯМР высокага адрознівання палос цесна звязана з лікам і магнітнымі ўласцівасцямі найбліжэйшых суседзяў. Таму аналіз і расшыфроўка яе істотна пашырае і ўдакладняе звесткі, атрыманыя ад вымярэння хімічных зрухаў.

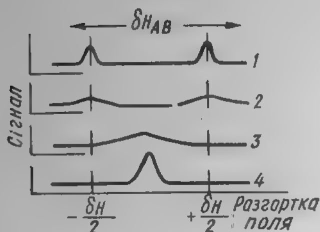
Варта адзначыць, што спектры ЯМР высокага адрознівання палос выкарыстоўваюць пры вывучэнні кінетыкі хуткапрацякаючых рэакцый абменнага раскладання. Як правіла, абменныя рэакцыі з удзелам пратонаў зводзяцца да хуткага пераскоку пратона ад адной часціцы да другой.

$$[AH \ldots B] \rightarrow [A \ldots HB].$$

Калі абмен адсутнічае або ажыццяўляецца рэдка, у

спектры ЯМР узнікаюць два розныя сігналы, якія адпавядаюць становішчам пратонаў AH і HB. З павелічэннем скорасці абмену гэтыя асобныя сігналы паступова зліваюцца ў адну вузкую лінію, якая размяшчаецца ў прамежку паміж зыходнымі сігналамі (рыс. 30.4.5). Адпавядаючая ёй сярэдняя частата $\nu_{\text{сярэд}}$ знаходзіцца з суадносін

$$\nu_{\text{сярэд}} = W_A \nu_A + W_B \nu_B,$$



Рыс. 30.4.5. Змяненне формы ліній ЯМР пры абмене пратонаў паміж двума магнітна неэквівалентнымі становішчамі A і B у залежнасці ад скорасці абмену:

1 — абмену няма; *2* — марудны абмен; *3* — не надта марудны абмен; *4* — хуткі абмен.

дзе W_A і W_B — верагоднасці знаходжання пратона ў становішчах A і B.

Верагоднасці ў сваю чаргу звязаны з сярэднім часам жыцця τ пратона ў становішчах A і B:

$$W_A = \frac{\tau_A}{\tau_A + \tau_B},$$

$$W_B = \frac{\tau_B}{\tau_A + \tau_B}.$$

Вылічыўшы велічыні τ_i, можна вызначыць канстанты скорасці рэакцыі абмену:

$$k_1 = \frac{1}{\tau_A}; \qquad k_2 = \frac{1}{\tau_B}.$$

Энергія актывацыі E знаходзіцца з тэмпературнай залежнасці k_1 і k_2 па ўраўненні Арэніуса:

$$k = k_0 \exp\left[-\frac{E^*}{RT}\right].$$

Эксперыментальна выкарыстоўваюць тры метады назірання ЯМР — стацыянарны, нестацыянарны і спінавага рэха.

Як ужо адзначалася, стацыянарны метад назірання заснаваны на атрыманні спектра рэчыва пры марудным праходжанні праз рэзананс. Гэта дасягаецца марудным змяненнем частаты або напружанасці магнітнага поля. Годнасцю стацыянарнага метаду з'яўляецца прастата

інтэрпрэтацыі вынікаў (спектра ЯМР), але ён уладае параўнальна невысокай адчувальнасцю.

Гэты недахоп ліквідуецца пры выкарыстанні нестацыянарнага стану. Напрыклад, пры вывучэнні крышталёў добрыя вынікі дае метад хуткай мадуляцыі напружанасці знешняга поля гукавой частатой. Пры гэтым рэлаксацыйныя працэсы не паспяваюць завяршыцца за перыяд мадуляцыі, таму стан сістэмы спінаў нестацыянарны.

Разнавіднасцю нестацыянарнага метаду з'яўляецца метад спінавага рэха з двума кароткімі імпульсамі высокачастотнага поля, якія адрозніваюцца па часе на $\Delta\tau$. Пры выкананні ўмоў рэзанансу праз прамежак часу $2\Delta\tau$ паяўляецца сігнал спінавага рэха. Гэты метад шырока выкарыстоўваецца для вымярэння некаторых характарыстык, якія патрабуюць строгага апісання хімічнай кінетыкі.

ДАДАТАК

І. ЛАЦІНСКІ І ГРЭЧАСКІ АЛФАВІТЫ

Літары	Назва	Літары	Назва
Aa	а	Nn	эн
Bb	бэ	Oo	о
Cc	цэ	Pp	пэ
Dd	дэ	Qq	ку
Ee	е	Rr	эр
Ff	эф	Ss	эс
Gg	гэ (жэ)	Tt	тэ
Hh	ха (аш)	Uu	у
Ii	і	Vv	вэ
Jj	ёт (жы)	Ww	дубль-вэ
Kk	ка	Xx	ікс
Ll	эл	Yy	ігрэк
Mm	эм	Zz	зэт

Напісанне літар	Назва літар	Напісанне літар	Назва літар
Αα	а́льфа	Νν	ні (ню)
Ββ	бэ́та	Ξξ	ксі
Γγ	га́ма	Οο	амікрон
Δδ	дэ́льта	Ππ	пі
Εε	э́псілан	Ρϱ	ро
Ζζ	дзэ́та	Σσς	сігма
Ηη	эта	Ττ	та́у
Θϑθ	тэ́та	Υυ	іпсілан
Ιι	ёта	Φφ	фі
Κϰ	ка́па	Χχ	хі
Λλ	ля́мбда	Ψψ	псі
Μμ	мі (мю)	Ωω	аме́га

II. АСНОЎНЫЯ ФІЗІЧНЫЯ ПАСТАЯННЫЯ

Пастаянная	Сімвал	Значэнне	Адзінкі СІ
Скорасць святла ў вакууме	c	2,997925	$\times 10^8$ м·с$^{-1}$
Элементарны зарад	e	1,60210	10^{-19} Кл
Пастаянная Авагадра (па вугляроднай шкале)	N_A	6,02252	10^{23} моль$^{-1}$
Маса спакою:			
электрона	m_e	9,1091	10^{-31} кг
пратона	m_p	1,67252	10^{-27} кг
нейтрона	m_n	1,67474	10^{-27} кг
Пастаянная Фарадэя	F	9,64870	10^4 Кл·моль$^{-1}$
Пастаянная Планка	h	6,6256	10^{-34} Дж·с
Універсальная газавая пастаянная	R	8,3143	1 Дж·моль$^{-1}$·К$^{-1}$
Пастаянная Больцмана	k	1,38054	10^{-23} Дж·К$^{-1}$

III. ЭЛЕМЕНТАРНЫЯ ЧАСЦІЦЫ

Сямейства	Сімвал	Назва	Маса·9,1×$\times 10^{-31}$, кг	Зарад·1,6×$\times 10^{-19}$, Кл	Спін	Працягласць жыцця, с
Лептоны	e^-	Электрон	1	−1	1/2	Стабільны
	e^+	Пазітрон	1	+1	1/2	»
	γ	Фатон	0	0	1	»
	ν	Нейтрына	0	0	1/2	»
Нуклоны	p	Пратон	1836	+1	1/2	»
	n	Нейтрон	1839	0	1/2	$1,1\cdot10^3$
Мезоны	$\mu\pm$	Мю-мезон	206,8	±1	1/2	$2,2\cdot10^{-6}$
	$\pi\pm$	Пі-мезон	273,2	±1	0	$2,5\cdot10^{-8}$
	π^0	Пі-мезон	264,4	0	0	$\sim10^{-15}$
	K^+	К-мезон	966,6	+1	0	$\sim10^{-8}$
	K^0	К-мезон	974,4	0	0	$\sim10^{-10(-7)}$
Гіпероны	Λ^0	Ламбда-гіперон	2181	0	1/2	$2,8\cdot10^{-10}$
	$\Sigma+$	Сігма-гіперон	2328	+1	1/2	$\sim5\cdot10^{-11}$
	$\Sigma-$	Сігма-гіперон	2343	−1	1/2	$\sim10^{-10}$
	Ξ	Ксі-гіперон	2584	−1	1/2	$\sim10^{-10}$

IV. ТЭРМАДЫНАМІЧНЫЯ ВЕЛІЧЫНІ ДЛЯ ПРОСТЫХ РЭЧЫВАЎ І ЗЛУЧЭННЯЎ

Формула для разліку цеплаёмістасці

$C_p^\circ = a + bT + c'T^2$

Рэчыва	$\Delta H_{f,298}^\circ$, кДж/моль	S_{298}°, Дж/(моль·К)	Цеплаёмістасць, Дж/(моль·К)				Тэмпературны інтэрвал, К
			Каэфіцыенты ўраўнення $C_p^\circ = \varphi(T)$			$C_{p,298}^\circ$	
			a	$b \cdot 10^3$	$c' \cdot 10^{-5}$		
Простыя рэчывы							
Ag (кр)	0	42,69	23,97	5,28	—0,25	25,48	273—1234
Al (кр)	0	28,31	20,67	12,39	—	24,34	298—933
As (кр)	0	35,1	21,9	9,29	—	24,64	298—1100
Au (кр)	0	47,45	23,68	5,19	—	25,23	298—1336
B (кр)	0	5,87	6,44	18,4	—	11,96	273—1200
Ba-α	0	(64,9)	22,26	13,8	—	26,36	298—643
Be (кр)	0	9,54	19,0	8,87	—3,43	16,44	298—1173
Bi (кр)	0	56,9	18,79	22,59	—	25,52	298—544
Br_2 (в)	0	152,3	—	—	—	75,71	298
Br_2 (г)	30,92	245,35	37,20	0,71	—1,19	36,0	298—1500
C (дыямент)	1,897	2,38	9,12	13,22	—6,19	6,07	298—1200
C (графіт)	0	5,74	17,15	4,27	—8,79	8,53	298—2300
Ca-α	0	41,62	22,2	13,9	—	26,28	273—713
Cd-α	0	51,76	22,22	12,30	—	25,90	273—594
Cl (г)	121,3	165,09	23,14	—0,67	0	21,84	298—200
Cl_2 (г)	0	223,0	36,69	1,05	—2,52	33,84	273—1500
Co-α	0	30,04	21,38	14,31	—0,88	24,6	298—650

Рэчыва	$\Delta H^\circ_{f,\,298}$, кДж/моль	S°_{298}, Дж/(моль·К)	Цеплаёмістасць, Дж/(моль·К)				Тэмпературны інтэрвал, К
			Каэфіцыенты ўраўнення $C^\circ_p = \varphi(T)$			$C^\circ_{p,\,298}$	
			a	$b \cdot 10^3$	$c' \cdot 10^{-5}$		
Cr (кр)	0	23,76	24,43	9,87	—3,68	23,35	298—1823
Cs (кр)	0	84,35	—	—	—	31,4	298—303
Cu (кр)	0	33,30	22,64	6,28	—	24,51	298—1356
D (г)	221,68	123,24	—	—	—	20,79*	—
D_2 (г)	0	144,9	27,40	4,30	—0,40	29,20	500—2000
F_2 (г)	0	202,9	34,69	1,84	—3,35	31,32	273—2000
Fe-α	0	27,15	19,25	21,0	—	25,23	298—700
Ga (кр)	0	41,09	—	—	—	26,10	298
Ge (кр)	0	42,38	23,8	16,8	—	(28,8)	298—1213
H (г)	217,9	114,6	—	—	—	20,79*	—
H_2 (г)	0	130,6	27,28	3,26	0,502	28,83	298—3000
HD (г)	0,155	143,7	25,93	4,50	2,80	29,20	500—2000
Hg (в)	0	76,1	—	—	—	27,82	298
Hg (г)	60,83	174,9	—	—	—	20,79*	—
I_2 (кр)	0	116,73	40,12	49,79	—	54,44	298—387
I_2 (г)	62,24	260,58	37,40	0,59	—0,71	36,9	298—3000
In (кр)	0	(58,1)	20,26	21,6	—	26,7	298—430
K (кр)	0	64,35	—	—	—	29,96	298—336
Li (кр)	0	28,03	12,76	35,98	—	23,64	273—454
Mg (кр)	0	32,55	22,3	10,64	—0,42	24,8	298—923
Mn-α	0	31,76	23,85	14,14	—1,59	26,32	298—1000
Mo (кр)	0	28,58	22,93	5,44	—	23,75	298—1800

N_2 (г)	0	191,5	27,87	4,27	—	29,10	298—2500
Na (кр)	0	51,42	20,92	22,43	—	28,22	298—371
Ni-α	0	29,86	16,99	29,46	—	26,05	298—630
O (г)	247,4	160,95	—	—	—	21,90	298
O_2 (г)	0	205,03	31,46	3,39	—3,77	29,36	298—3000
O_3 (г)	142,3	238,8	47,03	8,03	—9,04	39,20	298—1000
P (бел.)	0	44,35	—	—	—	23,22	273—317
P (чырв.)	—18,41	(22,8)	19,83	16,32	—	20,83	298—800
P_2 (г)	141,5	218,1	35,86	1,15	—3,68	31,92	273—2000
Pb (кр)	0	64,9	23,93	8,70	—	26,82	273—600
Pt (кр)	0	41,8	24,02	5,61	—	26,57	298—1900
Rb (кр)	0	(76,2)	—	—	—	30,42	273—312
S (манакл.)	0,30	32,55	14,90	29,08	—	23,64	368—392
S (рамб.)	0	31,88	14,98	26,11	—	22,60	273—368,6
S_2 (г)	(129,1)	227,7	36,11	1,09	—3,52	32,47	273—2000
Sb (кр)	0	(45,69)	23,1	7,28	—	25,43	298—903
Se (кр)	0	42,44	18,95	23,01	—	25,36	273—493
Si (кр)	0	18,72	24,02	2,58	—4,23	19,8	273—1174
Sn (бел.)	0	51,4	18,49	26,36	—	26,36	273—505
Sr (кр)	0	54,4	23,43	5,73	—	25,1	298—508
Te (кр)	0	49,71	23,8	6,28	—	25,6	273—620
Th (кр)	0	53,39	21,67	19,0	—	27,33	298—1500
Ti-α	0	30,66	22,09	10,04	—	25,0	298—1155
Tl-α	0	64,22	22,01	14,48	—	26,40	273—505
U (кр)	0	50,33	14,18	33,56	2,93	27,5	298—935
W (кр)	0	32,76	24,02	3,18	—	24,8	273—2000
Zn (кр)	0	41,59	22,38	10,04	—	25,48	273—693
Zr-α	0	38,9	28,58	4,69	—3,81	25,15	298—1135

Рэчыва	$\Delta H^{\circ}_{f,298}$, кДж/моль	S°_{298}, Дж/(моль·К)	Цеплаёмістасць, Дж/(моль·К)				Тэмпературны інтэрвал, К
			Каэфіцыенты ўраўнення $C^{\circ}_{p}=\varphi(T)$			$C^{\circ}_{p,298}$	
			a	$b\cdot10^{3}$	$c'\cdot10^{-5}$		
			Неарганічныя злучэнні				
AgBr (кр)	—99,16	107,1	33,18	64,43	—	52,38	298—691
AgCl (кр)	—126,8	96,07	62,26	4,18	—11,30	50,78	273—725
AgI-α	(—64,2)	114,2	24,35	100,8	—	54,43	273—423
$AgNO_3$-α	—120,7	140,9	36,65	189,1	—	(93,05)	273—433
Ag_2O (кр)	—30,56	121,7	55,48	29,46	—	65,56	298—500
Ag_2S-α	(—33,2)	(140,6)	42,38	110,5	—	75,31	273—448
Ag_2SO_4 (кр)	—713,1	199,9	96,7	117	—	131,4	298—597
$AlBr_3$ (кр)	—526,2	184	78,41	78,08	—	102,5	298—370
$AlCl_3$ (кр)	—697,4	167,0	55,44	117,15	—	89,1	273—453
AlF_3-α	—1488	66,48	72,26	45,86	—9,62	75,10	298—727
Al_2O_3 (карунд)	—1675	50,94	114,56	12,89	—34,31	79,0	298—1800
$Al_2(SO_4)_3$ (кр)	—3434	239,2	366,3	62,6	—111,6	259,3	298—1100
$AsCl_3$ (г)	—299,2	327,2	82,1	1,00	—5,94	75,7	298—2000
As_2O_3 (кр)	(—656,8)	107,1	35,02	203,3	—	95,65	273—548
As_2O_5 (кр)	—918,0	105,4	—	—	—	117,5	298
BCl_3 (г)	—395,4	289,8	70,54	11,97	—10,21	62,63	298—1000
BF_3 (г)	—1110	254,2	52,05	28,03	—8,87	50,53	298—1000
B_2O_3 (кр)	—1264	53,85	36,53	106,3	—5,48	62,97	298—723
$BaCO_3$ (кр)	—1202	112,1	86,90	49,0	—11,97	85,35	273—1040
$BaCl_2$ (кр)	—859,8	125,5	71,13	13,97	—	75,3	273—1198

$Ba(NO_3)_2$ (кр)	—991,6	213,7	125,7	149,4	—16,78	150,9	298—850
BaO (кр)	—556,6	70,3	53,30	4,35	—8,30	47,23	298—1270
$Ba(OH)_2$ (кр)	—946,1	103,8	70,7	91,6	—	97,9	298—680
$BaSO_4$ (кр)	—1465	131,8	141,4	—	—35,27	101,8	273—1300
BeO (кр)	(—598,7)	14,10	35,36	16,74	—13,26	25,4	273—1175
$BeSO_4$ (кр)	—1196	90,0	—	—	—	88	298
Bi_2O_3 (кр)	—578,0	151,2	103,51	33,47	—	113,5	298—800
CO (г)	—110,5	197,4	28,41	4,10	—0,46	29,15	298—2500
CO_2 (г)	—393,51	213,6	44,14	9,04	—8,53	37,13	298—2500
$COCl_2$ (г)	—223,0	289,2	67,16	12,11	—9,03	60,67	298—1000
COS (г)	—137,2	231,5	48,12	8,45	—8,20	41,63	298—1800
CS_2 (в)	87,8	151,0	—	—	—	75,65	298
CS_2 (г)	115,3	237,8	52,09	6,69	—7,53	45,65	298—1800
CaC_2-α	—62,7	70,3	68,62	11,88	—8,66	62,34	298—720
$CaCO_3$ (кальцыт)	—1206	92,9	104,5	21,92	—25,94	81,85	298—1200
$CaCl_2$ (кр)	(—785,8)	113,8	71,88	12,72	—2,5	72,61	298—1055
CaF_2-α	—1214	68,87	59,83	30,46	1,96	67,03	298—1000
$Ca(NO_3)_2$ (кр)	—936,9	193,2	122,9	154	—17,28	149,4	298—800
CaO (кр)	—635,1	39,7	49,63	4,52	—6,95	42,80	298—1800
$Ca(OH)_2$ (кр)	—986,2	(83,4)	105,2	12,0	—19,0	87,5	298—600
$CaHPO_4$ (кр)	—1820	88	—	—	—	—	—
$CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ (кр)	—2409	167	—	—	—	97,1*	293
$Ca(H_2PO_4)_2$ (кр)	—3114,5	189,5	—	—	—	—	—
$Ca(H_2PO_4)_2 \times H_2O$ (кр)	—3418	(259,8)	—	—	—	259,2	298
$Ca_3(PO_4)_2$-α	—4125	240,9	201,8	166	—20,92	231,6	298—1373
CaS (кр)	—478,3	56,5	42,68	15,90	—	47,40	273—1000
$CaSO_4$ (ангідрыт)	—1424	106,7	70,21	98,74	—	99,66	299—1400
$CdCl_2$ (кр)	—389,0	115,3	61,25	40,17	—	73,22	273—841
CdO (кр)	—256,1	54,8	40,38	8,70	—	43,43	273—1200
CdS (кр)	—144,3	71,0	54,0	3,8	—	55,2	273—1273

Рэчыва	$\Delta H^\circ_{f,\,298}$, кДж/моль	S°_{298}, Дж/(моль·К)	Цеплаёмістасць, Дж/(моль·К)				Тэмпературны інтэрвал, К
			Каэфіцыенты ўраўнення $C^\circ_p=\varphi(T)$			$C^\circ_{p,\,298}$	
			a	$b\cdot10^3$	$c'\cdot10^{-5}$		
$CdSO_4$ (кр)	—925,9	(123,1)	77,32	77,40	—	99,60	298—1273
Cl_2O (г)	75,7	266,3	53,18	3,35	—7,78	45,6	298—2000
ClO_2 (г)	104,6	251,3	48,28	7,53	—7,74	41,8	298—1500
$CoCl_2$ (кр)	—325,4	106,6	60,29	61,09	—	78,6	298—1000
$CoSO_4$ (кр)	—867,9	113,3	125,9	41,51	—	138	298—700
$CrCl_3$ (кр)	—554,8	122,9	81,34	29,41	—	91,8	286—319
CrO_3 (кр)	—594,5	72	—	—	—	—	—
Cr_2O_3 (кр)	—1141	81,1	119,4	9,20	—15,65	104,6	350—1800
$CsCl$ (кр)	—432,9	100,0	49,79	9,54	—	52,63	298—918
CsI (кр)	—336,7	130	48,53	11,21	—	51,87	298—894
$CsOH$ (кр)	—406,5	77,8	—	—	—	—	—
$CuCl$ (кр)	—134,7	91,6	43,9	40,6	—	56,1	273—695
$CuCl_2$ (кр)	—205,9	113	64,52	50,21	—	79,5	273—773
CuO (кр)	(—165,3)	42,64	38,79	20,08	—	44,78	298—1250
CuS (кр)	—48,5	66,5	42,05	11,05	—	47,82	273—1273
$CuSO_4$ (кр)	—771,1	113,3	78,53	71,96	—	100,0	298—900
Cu_2O (кр)	—167,36	93,93	62,34	23,85	—	63,64	298—1200
Cu_2S (кр)	—82,01	119,24	39,24	130,54	—	76,24	298—376
D_2O (г)	—249,20	198,40	—	—	—	34,27	298
D_2O (в)	—294,61	72,36	—	—	—	82,42	298
$FeCO_3$ (кр)	—747,68	92,88	48,66	112,13	—	82,13	298—855
FeO (кр)	—263,68	58,79	52,80	6,24	—3,1	48,12	298—1600

Fe_2O_3 (кр)	—821,32	89,96	97,74	72,13	—12,89	103,70	298—1000
Fe_3O_4 (кр)	—1117,71	151,46	167,03	78,91	—41,82	143,40	298—900
FeS (кр)	—95,40	67,36	21,71	110,50	—	50,54	298—400
$FeSO_4$ (кр)	—922,57	107,53	—	—	—	100,54	298
FeS_2 (кр)	—177,40	53,14	74,81	5,52	—12,76	61,92	298—1000
Ga_2O_3 (кр)	—1077,38	84,64	—	—	—	92,05	298
GeO_2 (кр)	—539,74	52,30	46,86	30,0	—	52,09	298—1300
HBr (г)	—35,98	198,40	26,15	5,86	1,09	29,16	298—1600
HCN (г)	130,54	201,79	39,37	11,30	—6,02	35,90	298—2500
HCl (г)	—92,30	186,70	26,53	4,60	1,09	29,16	298—2000
HNO_3 (в)	—173,0	156,16	—	—	—	109,87*	300
HNO_3 (г)	—133,90	266,39	—	—	—	58,58*	300
HF (г)	—268,61	173,51	27,70	2,93	—	29,16	298—2000
HI (г)	25,94	206,30	26,32	5,94	0,92	29,16	298—1000
H_2O (г)	—241,81	188,74	30,00	10,71	0,33	33,56	298—2500
H_2O (в)	—285,84	69,96	—	—	—	75,31	298
H_2O (кр)	—291,85	(39,33)	—0,197	140,16	—	—	⩽273
H_2O_2 (в)	—187,02	105,86	53,60	117,15	—	88,41	298—450
H_2S (г)	—20,15	205,64	29,37	15,40	—	33,93	298—1800
H_2SO_4 (в)	—811,30	156,90	—	—	—	137,57	298
H_3PO_4 (в)	(—1271,94)	200,83	—	—	—	106,10	298
H_3PO_4 (кр)	—1283,65	176,15	—	—	—	—	—
$HgBr_2$ (кр)	—169,45	162,76	—	—	—	—	—
Hg_2Br_2 (кр)	—206,77	212,97	—	—	—	—	—
$HgCl_2$ (кр)	—230,12	144,35	64,02	43,10	—	76,60	273—553
Hg_2Cl_2 (кр)	—264,85	195,81	92,47	30,96	—	101,67	273—798
HgI_2-α	—105,44	176,36	72,84	16,74	—	77,82	273—403
HgO (чырв.)	—90,37	73,22	—	—	—	45,73*	278—371
HgS (чырв.)	—58,16	81,59	45,61	15,27	—	50,21	278—853
Hg_2SO_4 (кр)	—742,0	200,83	—	—	—	131,80*	273—307
In_2O_3 (кр)	—926,76	112,97	—	—	—	93,72*	273—373
$In_2(SO_4)_3$ (кр)	—2907,88	280,75	—	—	—	280,33*	298—373

Рэчыва	$\Delta H^\circ_{f,298}$, кДж/моль	S°_{298}, Дж/(моль·К)	Цеплаёмістасць, Дж/(моль·К)				Тэмпературны інтэрвал, К
			Каэфіцыенты ўраўнення $C^\circ_p=\varphi(T)$			$C^\circ_{p,298}$	
			a	$b\cdot10^3$	$c'\cdot10^{-5}$		
$KAl(SO_4)_2$ (кр)	—2465	204,50	234,10	82,34	—58,41	193,00	298—1000
KBr (кр)	—392,04	96,65	48,37	13,89	—	53,62	298—543
KCl (кр)	—435,85	82,68	41,38	21,76	3,22	51,49	298—1000
$KClO_3$ (кр)	—391,20	142,97	—	—	—	100,25*	289—371
KI (кр)	—327,61	104,35	50,63	8,16	—	55,06	273—955
$KMnO_4$ (кр)	—813,37	171,71	—	—	—	119,25*	287—318
KNO_3-α	—492,71	132,93	60,88	118,83	—	96,27	273—401
KOH (кр)	—425,93	59,41	—	—	—	—	—
K_2CrO_4 (кр)	—1383	200,0	—	—	—	146,0	298
$K_2Cr_2O_7$ (кр)	—2033	291,21	179,08	171,54	—	219,70	298—671
K_2SO_4 (кр)	—1433,44	175,73	120,37	99,58	—17,82	129,90	287—371
$LaCl_3$ (кр)	—1070,69	144,35	—	—	—	—	—
Li_2CO_3 (кр)	—1215,87	90,37	—	—	—	97,40	298
LiCl (кр)	—408,78	58,16	46,02	14,18	—	51,0	273—887
LiOH (кр)	—487,80	42,81	50,17	34,48	—9,5	49,58	298—700
$LiNO_3$ (кр)	—482,33	105,44	38,37	150,62	—	80,12	273—523
Li_2SO_4 (кр)	—1434,28	148,0	—	—	—	—	—
$MgCO_3$ (кр)	—1096,21	65,69	77,91	57,74	—17,41	75,52	298—750
$MgCl_2$ (кр)	—641,83	89,54	79,08	5,94	—8,62	71,03	298—900
MgO (кр)	—601,24	26,94	42,59	7,28	—6,19	37,41	298—1100
$Mg(OH)_2$ (кр)	—924,66	63,14	54,56	66,11	—	76,99	298—600

$MgSO_4 \cdot 6H_2O$ (кр)	—3083	352,0	—	—	—	348,1	298
$MnCO_3$ (кр)	—894,96	85,77	92,01	38,91	—19,62	81,50	298—700
$MnCl_2$ (кр)	—468,61	117,15	75,48	13,22	—5,73	72,86	273—923
MnO (кр)	—384,93	60,25	46,48	8,12	—3,68	44,83	298—2000
MnO_3 (кр)	—519,65	53,14	69,45	10,21	—16,23	54,02	273—773
Mn_2O_3 (кр)	—959,81	110,46	103,50	35,06	—13,51	107,70	273—1000
Mn_3O_4 (кр)	—1386,58	148,53	144,90	45,27	—9,2	139,70	298—1350
MnS (кр)	—205,02	78,23	47,70	7,53	—	49,96	298—1800
NH_3 (г)	—46,19	192,50	29,80	25,48	—1,67	35,65	298—1800
NH_3 (в)	—69,87	—	—	—	—	80,75	298
NH_4Cl-β	—315,39	94,56	49,37	133,89	—	84,10	298—458
$NH_4Al(SO_4)_2$ (кр)	—2347	216,20	—	—	—	226,40	298
$(NH_4)_2SO_4$ (кр)	—1179,30	220,30	103,64	281,16	—	187,07	275—600
NH_4NO_3 (кр)	—365,10	150,60	—	—	—	139,30	298
NO (г)	90,37	210,62	29,58	3,85	—0,59	29,83	298—2500
NO_2 (г)	33,89	240,45	42,93	8,54	—6,74	37,11	298—2000
N_2O (г)	81,55	220,0	45,69	8,62	—8,53	38,71	298—2000
N_2O_4 (г)	9,37	304,3	83,89	39,75	—14,9	78,99	298—1000
N_2O_5 (г)	(12,8)	—	—	—	—	—	—
$NOCl$ (г)	52,59	263,5	44,89	7,7	—6,95	39,37	298—2000
$NaAlO_2$ (кр)	—1133,0	70,71	87,95	17,7	—17,74	73,3	298—1900
$NaBr$ (кр)	359,8	83,7	49,66	8,79	—	52,3	298—550
$NaC_2H_3O_2$ (кр)	—710,4	123,1	—	—	—	80,33	298
$NaCl$ (кр)	—410,9	72,36	45,94	16,32	—	50,79	298—1073
NaF (кр)	—570,3	51,3	43,51	16,23	—1,38	46,82	298—1265
$NaHCO_3$ (кр)	—947,4	102,1	—	—	—	87,72	298
NaI (кр)	—287,9	91,2	52,30	6,78	—	54,31	298—936
$NaNO_3$-α	—466,5	116,3	25,69	225,94	—	93,05	298—550
$NaOH$-α	—426,6	64,18	7,34	125,0	13,38	59,66	298—566
$Na_2B_4O_7$ (кр)	—3290	189,5	—	—	—	186,8	298
Na_2CO_3-α	—1129	136,0	70,63	135,6	—	110,0	298—723
$Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$	—4077	2172	—	—	—	536	298

Рэчыва	$\Delta H^\circ_{f,298}$, кДж/моль	S°_{298}, Дж/(моль·К)	Цеплаёмістасць, Дж/(моль·К)				Тэмпературны інтэрвал, К
			Каэфіцыенты ўраўнення $C^\circ_p=\varphi(T)$			$C^\circ_{p,298}$	
			a	$b\cdot10^3$	$c'\cdot10^{-5}$		
$Na_2HPO_4\cdot12H_2O$	—5297	—	—	—	—	557,0	298
Na_2O (кр)	—430,6	71,7	65,69	22,59	—	72,43	298—1100
Na_2O_2 (кр)	—510,9	93,3	69,87	65,26	—	89,33	298—865
Na_2S (кр)	—389,1	94,1	82,88	68,61	—	103,22	298—1000
Na_2SO_3 (кр)	—1090	146,0	—	—	—	120,1	298
Na_2SO_4-α	—1384	149,4	65,0	220,9	—	130,8	298—518
$Na_2S_2O_3$-α	—1117	—	—	—	—	146,0	298
Na_2SiF_6 (кр)	—2849,7	214,64	—	—	—	—	—
Na_2SiO_3 (кр)	—1518	113,8	130,3	40,17	—27,02	111,8	298—1360
$Na_2Si_2O_5$ (кр)	—2398	164,8	185,69	70,54	—44,64	156,6	298—1148
Na_3AlF_6-α	—3283,6	238,5	192,25	123,46	—11,63	215,9	298—845
Na_3PO_4 (кр)	—192,5	224,7	—	—	—	—	
NiO-α	—239,7	38,07	—20,88	157,23	16,28	44,27	298—523
NiS (кр)	—92,88	67,36	38,70	53,56	—	54,68	298—600
$NiSO_4$ (кр)	—889,1	97,1	125,9	41,58	—	138,3	298—1200
PCl_3 (г)	—277,0	311,7	80,12	3,1	—7,99	72,05	298—1000
PCl_5 (г)	—369,45	362,9	129,5	2,92	—16,4	111,9	298—1500
P_4O_{10} (кр)	—3096	280	70,08	451,9	—	204,8	298—631
$PbBr_2$ (кр)	—277,0	161,4	77,78	9,2	—	80,54	298—643
$PbCO_3$ (кр)	—700	130,96	51,84	119,7	—	87,51	286—800
$PbCl_2$ (кр)	—359,1	136,4	66,78	33,47	—	76,78	298—700
PbI_2 (кр)	—175,1	176,4	75,31	19,66	—	81,17	298—685

PbO (жоўт.)	—217,86	67,4	37,87	26,78	—	45,86	298—1000
PbO_2 (кр)	—276,6	76,44	53,14	32,64	—	62,89	298—1000
Pb_3O_4 (кр)	—734,5	211,3	—	—	—	147,0	298
PbS (кр)	—94,28	91,20	37,32	—	—2,05	35,02	298—900
$PbSO_4$ (кр)	—918,1	147,28	45,86	129,70	17,57	104,3	298—1100
$PtCl_2$ (кр)	—118	130	—	—	—	—	—
$PtCl_4$ (кр)	—226	209	—	—	—	—	—
$RaSO_4$ (кр)	—1472,77	142,26	—	—	—	—	—
SO_2 (г)	—296,9	248,1	42,55	12,55	—5,65	39,87	298—1800
SO_2Cl_2 (в)	—389,1	217,2	—	—	—	131,8*	219—342
SO_2Cl_2 (г)	—358,7	311,3	53,72	79,50	—	77,4	298—500
SO_3 (г)	—395,2	256,23	57,32	26,86	—13,05	50,63	298—1200
$SbCl_3$ (кр)	—382,2	186,2	43,1	213,8	—	106,7	273—346
Sb_2O_3 (кр)	—700	123,0	79,91	71,55	—	101,25	273—930
Sb_2O_5 (кр)	—880	125,1	—	—	—	117,7	298
Sb_2S_3 (чорн.)	—160	166,6	101,3	55,20	—	117,75	273—821
$SiCl_4$ (в)	—671,4	239,7	—	—	—	145,3*	298—331
SiF_4 (г)	—1548	281,6	91,46	13,26	—19,66	73,37	298—1000
SiO_2 (кварц-α)	—859,3	42,09	46,94	34,31	—11,3	44,48	298—848
SiO_2 (трыдыміт-α)	—856,9	43,93	13,68	103,8	—	44,68	298—390
SiO_2 (крыстабаліт-α)	—857,7	43,26	17,91	88,12	—	44,18	298—500
$SnCl_2$ (кр)	—349,6	136,0	67,78	38,74	—	79,4	298—520
$SnCl_4$ (в)	—544,9	258,5	—	—	—	165,2*	298—388
SnO (кр)	—286	56,74	39,96	14,64	—	44,31	298—1273
SnO_2 (кр)	—580,8	52,34	73,89	10,04	—21,59	52,59	273—1500
SnS (кр)	—101,8	77,0	35,69	31,30	3,77	149,25	298—875
$SrSO_4$ (кр)	—1444	121,7	91,2	55,65	—	107,8	288—1500
$TeCl_4$ (кр)	—323,0	217,5	—	—	—	138,5*	298—497
TeO_2 (кр)	—325,5	73,7	57,95	28,74	—	66,48	298—1000
$Th(OH)_4$ (кр)	—1763,6	133,9	—	—	—	—	—
ThO_2 (кр)	—1231	65,24	66,27	12,05	—6,69	62,34	298—1800

Працяг дадатку IV

Рэчыва	$\Delta H^\circ_{f,298}$, кДж/моль	S°_{298}, Дж/(моль·К)	Цеплаёмістасць, Дж/(моль·К): Каэфіцыенты ўраўнення $C^\circ_p=\varphi(T)$				Тэмпературны інтэрвал, К
			a	$b\cdot10^3$	$c'\cdot10^{-5}$	$C^\circ_{p,298}$	
$TiCl_4$ (в)	—800	249	—	—	—	156,9*	285—410
$TiCl_4$ (г)	—759,8	352	106,5	1,0	—9,87	95,69	298—2000
TiO_2 (рутыл)	—943,9	50,23	71,71	4,1	—14,64	56,44	298—1800
$TlCl$ (кр)	—204,97	111,2	50,21	8,37	—	52,72	298—700
$TlCl$ (г)	—68,41	255,6	37,4	—	—1,05	36,23	298—2000
Tl_2O (кр)	—178	99,5	—	—	—	—	—
UF_4 (кр)	—1854	151,2	—	—	—	117,6	298
UF_6 (кр)	—2163	227,8	—	—	—	166,75	298
UF_6 (г)	—2113	379,7	149,0	8,45	—19,37	129,7	298—1000
UO_2 (кр)	—1084,5	77,95	80,33	6,78	—16,56	63,76	298—1500
U_3O_8 (кр)	—3583,6	281,8	—	—	—	237,9*	373—593
UO_2F_2 (кр)	—1637,6	135,6	—	—	—	103,2*	273—425
$UO_2(NO_3)_2$ (кр)	—1377	276,1	—	—	—	—	—
$ZnCO_3$ (кр)	—810,7	82,4	38,9	138,0	—	80,18	293—573
ZnO (кр)	—349,0	43,5	48,99	5,10	—9,12	40,25	273—1573
ZnS (кр)	—201	57,7	50,88	5,19	—5,69	46,02	298—1200
$ZnSO_4$ (кр)	—978,2	124,6	71,42	87,03	—	97,35	298—1000
$ZrCl_4$ (кр)	—982,0	186,1	133,6	—	—12,18	119,9	298—550
ZrO_2-α	—1094	50,32	69,62	7,53	—14,06	56,04	298—1478

Формула для разліку цеплаёмістасці

$C_p^\circ = a + bT + cT^2 + dT^3$

Рэчыва	$\Delta H_{f,298}^\circ$, кДж/моль	S_{298}°, Дж/(моль·К)	Цеплаёмістасць, Дж/(моль·К): Каэфіцыенты ўраўнення $C_p^\circ = f(T)$				$C_{p,298}^\circ$ Дж/(моль·К)	Тэмпературны інтэрвал, К
			a	$b \cdot 10^3$	$c \cdot 10^6$	$d \cdot 10^9$		
Вуглевадароды								
CH_4 (г) метан	—74,85	186,19	17,45	60,46	1,117	—7,20	35,79	298—1500
C_2H_2 (г) ацэтылен	226,75	200,8	23,46	85,77	—58,34	15,87	43,93	298—1500
C_2H_4 (г) этылен	52,28	219,4	4,196	154,59	—81,09	16,82	43,63	298—1500
C_2H_6 (г) этан	—84,67	229,5	4,494	182,26	—74,86	10,8	52,70	298—1500
C_3H_4 (г) прападыен	192,1	234,9	13,07	175,3	—71,17	—	58,99	298—1000
C_3H_6 (г) прапілен	20,41	226,9	3,305	235,86	—117,6	22,68	63,89	298—1500
C_3H_8 (г) прапан	—103,9	269,9	—4,80	307,3	—160,16	32,75	73,51	298—1500
C_4H_6 (г) 1,3-бутадыен	111,9	278,7	—2,96	340,08	—223,7	56,53	79,54	298—1500
C_4H_8 (г) 1-бутылен	1,17	307,4	2,54	344,9	—191,28	41,66	89,33	298—1500
C_4H_8 (г) *цыс*-2-бутылен	—5,70	300,8	—2,72	307,1	—111,3	—	78,91	298—1000
C_4H_8 (г) *транс*-2-бутылен	—10,06	296,5	8,38	307,54	—148,26	27,28	87,82	298—1500
C_4H_8 (г) 2-метылпрапен	—13,99	293,6	7,08	321,63	—166,07	33,50	89,12	298—1500
н-C_4H_{10} (г) *н*-бутан	—124,7	310,0	0,469	385,38	—198,88	39,97	97,78	298—1500
іза-C_4H_{10} (г) 2-метылпрапан	—131,6	294,64	—6,84	409,64	—220,55	45,74	96,82	298—1500
C_5H_{10} (г) цыклапентан	—77,24	292,9	—54,39	545,8	—307,7	66,59	82,93	298—1500
C_5H_{10} (в) цыклапентан	—105,9	204,1	—	—	—	—	126,73	298
н-C_5H_{12} (г) *н*-пентан	—146,4	348,4	1,44	476,5	—250,4	51,24	122,6	298—1500

Рэчыва	$\Delta H^\circ_{f,298}$, кДж/моль	S°_{298}, Дж/(моль·К)	Цеплаёмістасць, Дж/(моль·К). Каэфіцыенты ўраўнення $C^\circ_p = f(T)$: a	$b \cdot 10^3$	$c \cdot 10^6$	$d \cdot 10^9$	$C^\circ_{p,298}$, Дж/(моль·К)	Тэмпературны інтэрвал, К
C_5H_{12} (г) 2-метылбутан	—154,5	343,0	—9,29	517,7	—292,9	64,78	120,6	298—1500
C_5H_{12} (в) 2-метылбутан	—179,3	260,4	—	—	—	—	164,9	298
C_5H_{12} (г) 2,2-дыметылпрапан (неапентан)	—166,0	306,4	—15,10	548,6	—322,9	73,54	121,63	298—1500
C_6H_6 (г) бензол	82,93	269,2	—33,90	471,87	—298,34	70,84	81,67	298—1500
C_6H_6 (в) бензол	49,04	173,2	59,50	255,02	—	—	136,1	281—353
C_6H_{12} (г) цыклагексан	—123,1	298,2	—51,72	598,8	—230,0	—	106,3	298—1000
н-C_6H_{14} (г) *н*-гексан	—167,19	386,8	3,08	565,8	—300,4	62,06	146,7	298—1500
н-C_6H_{14} (в) *н*-гексан	—198,8	296,0	—	—	—	—	195,0	298
C_6H_8 (в) талуол	50,00	319,7	—33,88	557,0	—342,4	79,87	103,8	298—1500
C_7H_8 (г) талуол	8,08	219	—	—	—	—	166	298
н-C_7H_{16} (г) *н*-гептан	—187,82	425,3	5,02	653,76	—348,7	72,32	170,8	298—1500
н-C_7H_{16} (в) *н*-гептан	—224,4	328,0	—	—	—	—	224,7	298
о-C_8H_{10} (г) о-ксілол	19,0	352,8	—14,81	591,1	—339,6	74,70	133,3	298—1500
о-C_8H_{10} (в) о-ксілол	—24,4	246,0	—	—	—	—	188,8	298
м-C_8H_{10} (г) *м*-ксілол	17,24	357,2	—27,38	620,9	—363,9	81,38	127,6	298—1500
м-C_8H_{10} (в) *м*-ксілол	—25,42	252,2	—	—	—	—	183,2	298
п-C_8H_{10} (г) *п*-ксілол	17,95	352,4	—25,92	609,7	—350,6	76,88	126,9	298—1500
п-C_8H_{10} (в) *п*-ксілол	—24,34	247,4	—	—	—	—	183,8	298
н-C_8H_{18} (г) *н*-актан	—208,4	463,7	6,91	741,9	—397,3	82,64	194,9	298—1500
C_8H_{10} (кр) нафталін	75,44	167,4	—	—	—	—	165,7	298

$C_{12}H_{10}$ (кр) дыфеніл	96,65	206	—	—	—	—	195	298
$C_{14}H_{10}$ (кр) антрацэн	128,0	207,5	—	—	—	—	209	298
$C_{14}H_{10}$ (кр) фенантрэн	113	211,7	—	—	—	—	231	298
Кіслародзмяшчальныя злучэнні								
CH_2O (г) мурашыны альдэгід	—115,9	218,8	18,82	58,38	—15,61	—	35,34	298—1500
CH_2O_2 (в) мурашыная кіслата	—422,8	129,0	—	—	—	—	99,0	298
CH_2O_2 (г) мурашыная кіслата	—376,7	251,6	19,4	112,8	—47,5	—	48,7	298—1000
CH_4O (в) метылавы спірт	—238,7	126,7	—	—	—	—	81,6	298
CH_4O (г) метылавы спірт	—201,2	239,7	15,28	105,2	—31,04	—	43,9	298—1000
$C_2H_2O_4$ (кр) шчаўевая кіслата	—826,8	120.1	—	—	—	—	109	298
C_2H_4O (г) воцатны альдэгід	—166,0	264,2	13,00	153,5	—53,7	—	54,64	298—1000
C_2H_4O (г) аксід этылену	—51,0	243,7	—9,60	232,1	—140,5	32,90	48,5	298—1000
$C_2H_4O_2$ (в) воцатная кіслата	—484,9	159,8	—	—	—	—	123,4	298
$C_2H_4O_2$ (г) воцатная кіслата	—437,4	282,5	5,56	243,5	—151,9	36,8	66,5	298—1500
C_2H_6O (в) этылавы спірт	—277,6	160,7	—	—	—	—	111,4	298
C_2H_6O (г) этылавы спірт	—235,3	282,0	19,07	212,7	—108,6	21,9	73,6	298—1500
C_2H_6O (г) дыметылавы эфір	—185,4	266,6	—	—	—	—	65,94	298

Рэчыва	$\Delta H^{\circ}_{f,\,298}$, кДж/моль	S°_{298}, Дж/(моль·К)	Цеплаёмістасць, Дж/(моль·К)					
			Каэфіцыенты ўраўнення $C^{\circ}_p = f(T)$				$C^{\circ}_{p,\,298}$, Дж/(моль·К)	Тэмпературны інтэрвал, К
			a	$b \cdot 10^3$	$c \cdot 10^6$	$d \cdot 10^9$		
$C_2H_6O_2$ (в) этыленгліколь	—454,9	179,5	—	—	—	—	151	298
$C_2H_6O_2$ (г) этыленгліколь	—397,9	323,5	—	—	—	—	—	—
C_3H_6O (в) ацэтон	—247,7	200	—	—	—	—	125	298
C_3H_6O (г) ацэтон	—216,4	294,9	22,47	201,8	—63,5	—	74,9	298—1500
н-C_3H_8O (в) *н*-прапілавы спірт	—306,6	192,9	—	—	—	—	148,6	298
н-C_3H_8O (г) *н*-прапілавы спірт	—260,4	317,6	—	—	—	—	—	—
іза-C_3H_8O (в) ізапрапілавы спірт	—318,7	180	—	—	—	—	153,4	298
іза-C_3H_8 (г) ізапрапілавы спірт	—275,4	306,3	—	—	—	—	—	—
$C_3H_8O_3$ (в) гліцэрына	—659,4	207,9	—	—	—	—	223,0	298
$C_4H_4O_4$ (кр) малеінавая кіслата	—787,8	159	—	—	—	—	137	298
$C_4H_4O_4$ (кр) фумаравая кіслата	—811,0	166	—	—	—	—	142	298
$C_4H_8O_2$ (в) масленая кіслата	—524,3	255	—	—	—	—	178	298
$C_4H_8O_2$ (в) этылацэтат эфір	—469,5	259	—	—	—	—	170	298

$C_4H_8O_2$ (в) 1,4-дыаксан	—400,8	196,6	—	—	—	—	152,9	298
$C_5H_{10}O$ (в) цыклапентанол	—300,2	206	—	—	—	—	184	298
н-$C_5H_{12}O$ (в) пентанол-1	—360,1	254,8	—	—	—	—	209,2	298
н-$C_5H_{12}O$ (г) пентанол-1	—307,2	381,6	—	—	—	—	—	—
C_6H_6O (кр) фенол	—162,8	142	—	—	—	—	134,7	298
$C_6H_6O_2$ (кр) гідрахінон	—363,0	—	—	—	—	—	142	298
$C_6H_4O_2$ (кр) хінон	—186,8	—	—	—	—	—	132	298
$C_7H_6O_2$ (кр) бензойная кіслата	—385,2	167,6	—	—	—	—	146,8	298
C_7H_8O (в) бензілавы спірт	—161,0	216,7	—	—	—	—	217,8	298
$C_8H_4O_3$ (кр) ангідрыд фталевай кіслаты	—460,4	179,5	—	—	—	—	161,8	298
$C_8H_6O_4$ (кр) фталевая кіслата	—781,9	207,9	—	—	—	—	188,2	298
$C_{12}H_{10}O_4$ (кр) хінгідрон	(—581,6)	—	—	—	—	—	—	—
$C_{12}H_{22}O_{11}$ (кр) цукроза	—2221	360	—	—	—	—	425	298

Галагензмяшчальныя злучэнні

CH_3F (г) фторысты метыл	—247	222,8	9,75	97,3	—29,10	—	37,40	298—1500
CH_3Cl (г) хлорысты метыл	—82,0	233,5	15,57	92,74	—28,31	—	40,71	298—1500
CH_3Br (г) бромісты метыл	—35,6	245,8	18,53	89,40	—27,28	—	42,4	298—1500
CH_3I (в) ёдзісты метыл	—8,4	162,7	—	—	—	—	127,2	298

Рэчыва	$\Delta H^\circ_{f,298}$, кДж/моль	S°_{298}, Дж/(моль·К)	Цеплаёмістасць, Дж/(моль·К): Каэфіцыенты ўраўнення $C^\circ_p = f(T)$				$C^\circ_{p,298}$, Дж/(моль·К)	Тэмпературны інтэрвал, К
			a	$b \cdot 10^3$	$c \cdot 10^6$	$d \cdot 10^9$		
CH_3I (г) ёдзісты метыл	20,5	253,0	19,67	92,67	—32,28	—	44,1	298—1000
CH_2F_2 (г) дыфторметан	—441,6	246,0	11,39	118,2	—46,0	—	43,0	298—1000
CH_2Cl_2 (в) дыхлорметан	—117,1	178,6	—	—	—	—	100,0	298
CH_2Cl_2 (г) дыхлорметан	—87,9	270,2	16,10	144,4	—98,60	25,2	51,1	298—1000
CHF_3 (г) трыфторметан	—680,3	259,5	18,80	127,9	—55,78	—	51,09	298—1000
$CHCl_3$ (в) трыхлорметан (хлараформ)	—131,8	202,0	—	—	—	—	116,3	298
$CHCl_3$ (г) трыхлорметан (хлараформ)	—100,4	295,6	81,38	16,0	—18,7*	—	65,7	298—1000
CF_4 (г) тэтрафторметан	—908	262,0	85,67	15,9	—26,3*	—	61,2	298—1000
CCl_4 (в) тэтрахлорметан	—139,3	214,4	—	—	—	—	131,7	298
CCl_4 (г) тэтрахлорметан	—106,7	309,7	97,65	9,62	—15,06*	—	83,4	298—1000
C_2H_5F (г) фторысты этыл	—297	364,8	8,39	190,2	—67,83	—	58,6	298—600
C_2H_5Cl (г) хлорысты этыл	—105,0	274,8	13,07	188,5	—71,94	—	62,3	298—700

C_6H_5F (в) фторбензол	−145,4	205,9	—	—	—	—	146,4	298
C_6H_5F (г) фторбензол	−109,7	323,5	−34,2	532,0	−375,8	98,0	94,4	298—1500
C_6H_5Cl (в) хлорбензол	10,65	194,1	—	—	—	—	150,1	298
C_6H_5Cl (г) хлорбензол	52,13	313,2	−33,9	558,0	−445,2	139,4	97,1	298—1000
$C_7H_5F_3$ (в) фенілтрыфторметан	−618,6	271,5	—	—	—	—	188,4	298
$C_7H_5F_3$ (г) фенілтрыфторметан	−581,0	372,6	−33,4	681,3	−490,5	129,0	130,4	298—1500
				Азотзмяшчальныя злучэнні				
CH_5N (г) метыламін	−28,03	241,6	16,34	130,6	−38,45	—	51,7	298—1500
CH_2N_2 (г) дыазаметан	192	238,7	54,02	31,5	−13,16*	—	48,85	298—1000
C_2H_7N (г) дыметыламін	−27,61	273,1	−3,10	283,1	−152,2	32,0	69,04	298—1500
C_3H_9N (г) трыметыламін	−46,02	288,8	−11,95	414,2	−245,8	56,8	91,76	298—1500
C_5H_5N (в) пірыдзін	99,95	177,9	—	—	—	—	132,7	298
C_5H_5N (г) пірыдзін	140,2	282,8	−38,60	479,5	−326,6	83,1	78,12	298—1500
C_6H_7N (в) анілін	29,7	192	—	—	—	—	191	298
C_6H_7N (г) анілін	82,4	301	—	—	—	—	—	—
CH_4ON_2 (кр) мачавіна	−333,1	104,6	—	—	—	—	93,14	298
$C_2H_5O_2N$ (кр) амінавоцатная кіслата	−524,9	109,2	—	—	—	—	100,3	298
$C_6H_5O_2N$ (в) нітрабензол	11,2	224,3	—	—	—	—	187,3	298

* Цеплаёмістасць не залежыць ад тэмпературы.

V. ТЭРМАДЫНАМІЧНЫЯ ВЕЛІЧЫНІ ДЛЯ ІОНАЎ У ВОДНЫХ РАСТВОРАХ І Ў ВАДКІМ АМІЯКУ

Іон	$\Delta H^\circ_{f,\,298}$, кДж/моль	ΔG°_{298}, кДж/моль	S°_{298}, Дж/(моль·К)
Іоны ў водных растворах			
Ag^+	105,90	77,11	73,93
Al^{3+}	—524,7	—481,2	—313,4
AsO_4^{3-}	—870,3	—636,0	—144,8
Ba^{2+}	—538,36	—560,7	13
Br^-	—120,92	—102,82	80,71
BrO_3^-	—40,2	45,6	161,1
CH_3COO^-	—488,87	—375,39	—
CN^-	151,0	165,7	92,0
CO_3^{2-}	—676,26	—528,10	—53,1
$C_2O_4^{2-}$	—824,2	—674,9	51,0
Ca^{2+}	—542,96	—553,04	—55,2
Cd^{2+}	—72,38	—77,74	—61,1
Cl^-	—167,46	—131,17	55,10
ClO^-	—107,65	—38,53	47,53
ClO_2^-	—69,0	14,6	100,4
ClO_3^-	—98,32	—2,59	163,2
ClO_4^-	—131,42	—10,75	180,7
Co^{2+}	—67,4	—51,5	—111,7
CrO_4^{2-}	—863,2	—706,3	38,5
Cs^+	—247,7	—282,04	133,1
Cu^+	71,5	50,2	39,3
Cu^{2+}	64,39	64,98	—98,7
F^-	—329,11	—276,48	—9,6
Fe^{2+}	—87,9	—84,94	—113,4
Fe^{3+}	—47,7	—10,54	—293,3
H^+	0	0	0*
$HCOO^-$	—410,0	—334,7	91,6
HCO_3^-	—691,11	—587,06	95,0
Hg^{2+}	174,01	164,77	—22,6
Hg_2^{2+}	168,3	154,18	74,1
HPO_4^{2-}	—1298,7	—1094,1	—36,0
$H_2PO_4^-$	—1302,5	—1135,1	89,1
HS^-	—17,66	12,59	61,1
HSO_3^-	—627,98	—527,31	132,38
HSO_4^-	—885,75	—752,87	126,86
I^-	—55,94	—51,67	109,37
IO_3^-	—230,1	—135,6	115,9
K^+	—251,21	—282,28	102,5

Іон	$\Delta H^\circ_{f,\,298}$, кДж/моль	ΔG°_{298}, кДж/моль	S°_{298}, Дж/(моль·К)
Li^+	—278,46	—293,80	14,2
Mg^{2+}	—461,96	—456,01	—118,0
Mn^{2+}	—218,8	—223,4	—79,9
MnO_4^-	—518,4	—425,1	190,0
NH_4^+	—132,80	—79,50	112,84
NO_2^-	—106,3	—35,35	125,1
NO_3^-	—206,57	—110,50	146,4
Na^+	—239,66	—261,87	60,2
Ni^{2+}	—64,0	—64,4	—123,0
OH^-	—229,94	—157,30	—10,54
PO_4^{3-}	—1284,1	—1025,5	—218
Pb^{2+}	1,63	—24,31	21,3
Rb^+	—246,4	—282,21	124,3
S^{2-}	41,8	83,7	—26,8
SO_4^{2-}	—907,51	—742,99	17,2
Sr^{2+}	—545,51	—557,3	—26,4
U^{3+}	—514,6	—520,5	—126
U^{4+}	—613,8	—579,1	—326
UO_2^+	—1035,1	—994,1	50
Zn^{2+}	—152,42	—147,21	—106,48
Іоны ў вадкім аміяку			
Ag^+	108,8	73,6	96,2
Br^-	—246,9	—167,4	—126,8
Ca^{2+}	—418,4	—418,0	—87,9
Cl^-	—274,9	—184,5	—126,8
ClO_3^-	—199,6	—74,1	62,8
Cs^+	—163,2	—193,7	121,3
H^+	0,0	0,0	0,0
Hg^{2+}	189,1	129,3	146,4
I^-	—189,5	—121,3	—104,6
K^+	—169,4	—196,6	89,5
Li^+	—205,0	—225,9	33,5
NH_2^-	42,3	141,8	—41,8
NH_4^+	—67,4	—11,3	103,3
NO_3^-	—324,7	—178,6	—20,9
Na^+	—159,4	—182,4	63,2
Pb^{2+}	87,9	54,4	46,0
Rb^+	—163,2	—196,2	121,3
SCN^-	—49,4	—	—

VI. НАРМАЛЬНЫЯ (СТАНДАРТНЫЯ) АКІСЛЯЛЬНА-АДНАЎЛЕНЧЫЯ ПАТЭНЦЫЯЛЫ Ў ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ПРЫ 25 °С У АДНОСІНАХ ДА НАРМАЛЬНАГА ВАДАРОДНАГА ЭЛЕКТРОДА

Назва і сімвал элемента	Электродны працэс	Стандартны электродны патэнцыял φ^0, В
Азот N	$3N_2+2H^++2e^-=2HN_3$	−3,1
	$N_2+4H_2O+2e^-=2NH_2OH+2OH^-$	−3,04
	$N_2+2H_2O+4H^++2e^-=2(NH_2OH)H^+$	−1,87
	$N_2+4H_2O+4e^-=N_2H_4+4OH^-$	−1,16
	$N_2+5H^++4e^-=(N_2H_4)H^+$	−0,23
	$N_2+6H^++6e^-=2NH_3$	+0,057
	$N_2+8H^++6e^-=2NH_4^+$	+0,275
	$N_2O+10H^++8e^-=2NH_4^++H_2O$	+0,647
	$2NO+2H^++2e^-=H_2N_2O_2$	+0,71
	$HNO_2+6H^++6e^-=NH_3+2H_2O$	+0,755
	$HNO_3+H^++e^-=NO_2+H_2O$	+0,755
	$NO_3^-+2H^++e^-=NO_2+H_2O$	+0,755
	$2HNO_3+2H^++2e^-=N_2O_4+2H_2O$	+0,803
	$2NO_3^-+4H^++2e^-=N_2O_4+2H_2O$	+0,803
	$NO_3^-+2H^++2e^-=NO_2^-+H_2O$	+0,835
	$NO+6H^++5e^-=NH_4^++H_2O$	+0,836
	$HNO_2+7H^++6e^-=NH_4^++2H_2O$	+0,864
	$NO_3^-+10H^++8e^-=NH_4^++3H_2O$	+0,87
	$HNO_3+2H^++2e^-=HNO_2+H_2O$	+0,934
	$HNO_3+3H^++3e^-=NO+2H_2O$	+0,957
	$NO_3^-+4H^++3e^-=NO+2H_2O$	+0,957
	$HNO_2+H^++e^-=NO+H_2O$	+1,004
	$NO_2+2H^++2e^-=NO+H_2O$	+1,049
	$NO_2+2H^++e^-=HNO_2$	+1,093
	$2HNO_3+8H^++8e^-=N_2O+5H_2O$	+1,116
	$2NO_3^-+10H^++8e^-=N_2O+5H_2O$	+1,116
	$2HNO_3+10H^++10e^-=N_2+6H_2O$	+1,246
	$2HNO_2+4H^++4e^-=N_2O+3H_2O$	+1,297
	$2NO_2+8H^++8e^-=N_2+4H_2O$	+1,363
	$2HNO_2+6H^++6e^-=N_2+4H_2O$	+1,454
	$2NO+4H^++4e^-=N_2+2H_2O$	+1,678
	$N_2O+2H^++2e^-=N_2+H_2O$	+1,766
	$H_2N_2O_2+2H^++2e^-=N_2+2H_2O$	+2,65
Актыній Ac	$Ac^{3+}+3e^-=Ac$	+2,6
Алюміній Al	$[AlF_6]^{3-}+3e^-=Al+6F^-$	−2,07
	$Al^{3+}+3e^-=Al$	−1,663
	$Al(OH)_3+3H^++3e^-=Al+3H_2O$	−1,471
	$AlO_2^-+4H^++3e^-=Al+2H_2O$	−1,262
Амерыцый Am	$Am^{3+}+3e^-=Am$	−2,320
	$Am(OH)_3+3H^++3e^-=Am+3H_2O$	−1,872
	$Am_2O_3+6H^++6e^-=2Am+3H_2O$	−1,676

Назва і сімвал элемента	Электродны працэс	Стандартны электродны патэнцыял φ^0, В
Амерыцый Am	$2Am(OH)_4+2H^++2e^-=Am_2O_3+5H_2O$	−0,185
	$2AmO_2+2H^++2e^-=Am_2O_3+H_2O$	−0,072
	$Am(OH)_4+H^++e^-=Am(OH)_3+H_2O$	+0,420
	$Am_2O_5+3H_2O+2H^++2e^-=2Am(OH)_4$	+1,530
	$Am_2O_5+10H^++4e^-=2Am^{3+}+5H_2O$	+1,639
	$AmO_2^{2+}+4H^++3e^-=Am^{3+}+2H_2O$	+1,694
	$2AmO_2^{2+}+H_2O+2e^-=Am_2O_5+2H^+$	+1,804
	$AmO_2+4H^++e^-=Am^{3+}+2H_2O$	+1,856
	$2AmO_3+2H^++2e^-=Am_2O_5+H_2O$	+1,930
	$Am^{4+}+e^-=Am^{3+}$	+2,181
Барый Ba	$Ba^{2+}+2e^-=Ba$	−2,905
Берылій Be	$Be^{2+}+2e^-=Be$	−1,847
	$Be(OH)_2+2H^++2e^-=Be+2H_2O$	−1,820
	$Be_2O_3^{2-}+6H^++4e^-=2Be+3H_2O$	−1,387
	$BeO_2^{2-}+4H^++2e^-=Be+2H_2O$	−0,909
Берклій Bk	$Bk^{4+}+e^-=Bk^{3+}$	1,6
Бор B	$[BF_4]^-+3e^-=B+4F^-$	−1,04
	$H_3BO_3+3H^++3e^-=B+3H_2O$	−0,869
	$BO_3^{3-}+6H^++3e^-=B+3H_2O$	−0,165
Бром Br	$2BrO^-+2H_2O+2e^-=Br_2+4OH^-$	+0,45
	$BrO_3^-+2H_2O+4e^-=BrO^-+4OH^-$	+0,54
	$BrO_3^-+3H_2O+6e^-=Br^-+6OH^-$	+0,61
	$BrO^-+H_2O+2e^-=Br+2OH^-$	+0,76
	$Br_3^-+2e^-=3Br^-$	+1,05
	$\{Br_2\}+2e^-=2Br^-$	+1,065
	$BrCl+2e^-=Br^-+Cl^-$	+1,2
	$BrO_3^-+6H^++6e^-=Br^-+3H_2O$	+1,44
	$BrO_3^-+5H^++4e^-=HBrO+2H_2O$	+1,49
	$2BrO_3^-+12H^++10e^-=Br_2+6H_2O$	+1,52
	$2HBrO+2H^++2e^-=Br_2+2H_2O$	+1,59
Ванадый V	$V^{2+}+2e^-=V$	−1,175
	$V_2O_2+4H^++4e^-=2V+2H_2O$	−0,820
	$V^{3+}+e^-=V^{2+}$	−0,255
	$VO^{2+}+e^-=VO^+$	−0,044
	$VO^{2+}+2H^++e^-=V^{3+}+H_2O$	+0,337
	$HV_2O_5^-+9H^++4e^-=2V^{2+}+5H_2O$	+0,338
	$[V(CN)_8]^{3-}+e^-=[V(CN)_8]^{4-}$	+0,51
	$H_3V_2O_7^-+3H^++2e^-=V_2O_4+3H_2O$	+0,806
	$V_2O_5+6H^++2e^-=2VO^{2+}+3H_2O$	+0,958
	$VO_2^++2H^++e^-=VO^{2+}+H_2O$	+1,004
	$H_3V_2O_7^-+7H^++2e^-=2VO^{2+}+5H_2O$	+1,096

Назва і сімвал элемента	Электродны працэс	Стандартны электродны патэнцыял φ°, В
Ванадый V	$VO_4^{3-} + 6H^+ + 2e^- = VO^+ + 3H_2O$	+1,256
	$H_2VO_4^- + 4H^+ + e^- = VO^{2+} + 3H_2O$	+1,314
Вісмут Bi	$BiOCl + 2H^+ + 3e^- = Bi + H_2O + Cl^-$	+0,16
	$[BiCl_4]^- + 3e^- = Bi + 4Cl^-$	+0,16
	$Bi^{3+} + 3e^- = Bi$	+0,215
	$BiOH^{2+} + H^+ + 3e^- = Bi + H_2O$	+0,254
	$BiO + 2H^+ + 3e^- = Bi + H_2O$	+0,320
	$Bi_2O_3 + 6H^+ + 6e^- = 2Bi + 3H_2O$	+0,371
	$Bi_4O_7 + 2H^+ + 2e^- = 2Bi_2O_3 + H_2O$	+1,338
	$2Bi_2O_4 + 2H^+ + 2e^- = Bi_4O_7 + H_2O$	+1,541
	$Bi_2O_5 + 2H^+ + 2e^- = Bi_2O_4 + H_2O$	+1,607
	$Bi_2O_5 + 10H^+ + 4e^- = 2Bi^{3+} + 5H_2O$	+1,759
Вадарод H	$H_2 + 2e^- = 2H^-$	−2,251
	$H^+ + 2e^- = H^-$	−1,125
	$2H^+ + 2e^- = H_2$	0,000
	$H + H^+ + e^- = H_2$	+2,106
	$2H_2O + 2e^- = H_2 + 2OH^-$	−0,828
Вальфрам W	$WO_2 + 4H^+ + 4e^- = W + 2H_2O$	−0,119
	$W_2O_5 + 2H^+ + 2e^- = 2WO_2 + H_2O$	−0,031
	$2WO_3 + 2H^+ + 2e^- = W_2O_5 + H_2O$	−0,029
	$WO_4^{2-} + 8H^+ + 6e^- = W + 4H_2O$	+0,049
	$[W(CN)_8]^{3-} + e^- = [W(CN)_8]^{4-}$	+0,457
	$2WO_4^{2-} + 6H^+ + 2e^- = W_2O_5 + 3H_2O$	+0,801
Волава Sn	$Sn + 4H^+ + 4e^- = SnH_4$	−1,074
	$SnS + 2e^- = Sn + S^{2-}$	−0,94
	$SnF_6^{2-} + 4e^- = Sn + 6F^-$	−0,25
	$Sn^{2+} + 2e^- = Sn$	−0,136
	$SnO_2 + 2H^+ + 2e^- = SnO + H_2O$	−0,108
	$SnO_2 + 4H^+ + 4e^- = Sn + 2H_2O$	−0,106
	$SnO + 2H^+ + 2e^- = Sn + H_2O$	−0,104
	$Sn(OH)_2 + 2H^+ + 2e^- = Sn + 2H_2O$	−0,091
	$Sn(OH)_4 + 4H^+ + 4e^- = Sn + 4H_2O$	−0,008
	$Sn^{4+} + 2e^- = Sn^{2+}$	+0,151
	$HSnO_2^- + 3H^+ + 2e^- = Sn + 2H_2O$	+0,333
	$SnO_3^{2-} + 3H^+ + 2e^- = HSnO_2^- + H_2O$	+0,374
Вуглярод C	$2H_2CO_3 + 2H^+ + 2e^- = H_2C_2O_4 + 2H_2O$	−0,386
	$H_2CO_3 + 2H^+ + 2e^- = HCO_2H + H_2O$	−0,156
	$C + 4H^+ + 4e^- = CH_4$	−0,132
	$H_2CO_3 + 4H^+ + 4e^- = HCOH + 2H_2O$	−0,050
	$C_2O_4^{2-} + 2H^+ + 2e^- = 2HCO_2^-$	+0,013
	$H_2CO_3 + 6H^+ + 6e^- = CH_3OH + 2H_2O$	+0,044
	$HCO_2H + 4H^+ + 4e^- = CH_3OH + H_2O$	+0,145
	$HCO_2^- + 3H^+ + 2e^- = HCOH + H_2O$	+0,167
	$CO_3^{2-} + 6H^+ + 4e^- = HCOH + 2H_2O$	+0,197

Назва і сімвал элемента	Электродны працэс	Стандартны электродны патэнцыял φ°, В
Вуглярод C	$HCO_2^- + 5H^+ + 4e^- = CH_3OH + H_2O$	+0,199
	$CO_2 + 4H^+ + 4e^- = C + 2H_2O$	+0,207
	$CO_3^{2-} + 8H^+ + 6e^- = CH_3OH + 2H_2O$	+0,209
	$CO_3^{2-} + 3H^+ + 2e^- = HCO_2 + H_2O$	+0,227
	$H_2CO_3 + 4H^+ + 4e^- = C + 3H_2O$	+0,228
	$HCOOH + 2H^+ + 2e^- = CH_3OH$	+0,232
	$2CO_3^{2-} + 4H^+ + 2e^- = C_2O_4^{2-} + 2H_2O$	+0,441
	$CO_3^{2-} + 6H^+ + 4e^- = C + 3H_2O$	+0,475
	$CO + 6H^+ + 6e^- = CH_4 + H_2O$	+0,497
	$CO + 2H^+ + 2e^- = C + H_2O$	+0,518
Гадаліній Gd	$Gd^{3+} + 3e^- = Gd$	−2,397
	$Gd(OH)_3 + 3H^+ + 3e^- = Gd + 3H_2O$	−1,994
Галій Ga	$Ga^{3+} + 3e^- = Ga$	−0,529
	$Ga(OH)_3 + 3H^+ + 3e^- = Ga + 3H_2O$	−0,419
	$GaO_3^{3-} + 6H^+ + 3e^- = Ga + 3H_2O$	+0,319
Гафній Hf	$Hf^{4+} + 4e^- = Hf$	−1,700
	$HfO_2 \cdot 2H_2O + 4H^+ + 4e^- = Hf + 4H_2O$	−1,685
	$HfO_2 + 4H^+ + 4e^- = Hf + 2H_2O$	−1,505
Германій Ge	$H_2GeO_3 + 4H^+ + 2e^- = Ge^{2+} + 3H_2O$	−0,363
	$GeO + 2H^+ + 2e^- = Ge + H_2O$	−0,286
	$GeO_2 + 4H^+ + 4e^- = Ge + 2H_2O$	−0,246
	$H_2GeO_3 + 4H^+ + 4e^- = Ge + 3H_2O$	−0,182
	$GeO + 2H^+ + 2e^- = Ge + H_2O$	−0,130
	$Ge^{2+} + 2e^- = Ge$	0,000
Гольмій Ho	$Ho^{3+} + 3e^- = Ho$	−2,319
	$Ho(OH)_3 + 3H^+ + 3e^- = Ho + 3H_2O$	−1,937
Дыспрозій Dy	$Dy^{3+} + 3e^- = Dy$	−2,353
	$Dy(OH)_3 + 3H^+ + 3e^- = Dy + 3H_2O$	−1,956
Еўропій Eu	$Eu^{2+} + 2e^- = Eu$	−3,395
	$Eu(OH)_3 + 3H^+ + 3e^- = Eu + 3H_2O$	−2,002
	$Eu^{3+} + e^- = Eu^{2+}$	−0,429
Ёд I	$IO_3^- + 3H_2O + 6e^- = I^- + 6OH^-$	+0,26
	$IO^- + H_2O + 2e^- = I^- + 2OH^-$	+0,49
	$I_2 + 2e^- = 2I^-$	+0,536
	$I_3^- + 2e^- = 3I^-$	+0,536
	$IO_3^- + 2H_2O + 4e^- = IO^- + 4OH^-$	+0,56
	$2ICN + 2H^+ + 2e^- = I_2 + 2HCN$	+0,63
	$H_3IO_6^{2-} + 2e^- = IO_3^- + 3OH^-$	+0,7
	$2IBr_2 + 4e^- = I_2 + 4Br^-$	+0,87
	$HIO + H^+ + 2e^- = I^- + H_2O$	+0,99
	$2IBr + 2e^- = I_2 + 2Br^-$	+1,02

Назва і сімвал элемента	Электродны працэс	Стандартны электродны патэнцыял φ°, В
Ёд I	$IO_3^- + 6H^+ + 6e^- = I^- + 3H_2O$	+1,085
	$2ICl + 2e^- = I_2 + 2Cl^-$	+1,19
	$2IO_3^- + 12H^+ + 10e^- = I_2 + 6H_2O$	+1,19
	$2HIO + 2H^+ + 2e^- = I_2 + 2H_2O$	+1,45
	$H_5IO_6 + H^+ + 2e^- = IO_3^- + 3H_2O$	+1,60
Жалеза Fe	$FeS + 2e^- = Fe + S^{2-}$	−0,97
	$FeCO_3 + 2e^- = Fe + CO_3^{2-}$	−0,756
	$Fe_2S_3 + 2e^- = 2FeS + S^{2-}$	−0,7
	$Fe^{2+} + 2e^- = Fe$	−0,440
	$Fe_3O_4 + 8H^+ + 8e^- = 3Fe + 4H_2O$	−0,085
	$Fe_2O_3 + H_2O + 2H^+ + 2e^- = 2Fe(OH)_2$	−0,057
	$Fe_2O_3 + 6H^+ + 6e^- = 2Fe + 3H_2O$	−0,051
	$Fe(OH)_2 + 2H^+ + 2e^- = Fe + 2H_2O$	−0,047
	$Fe(OH)_3 + 3H^+ + 3e^- = Fe + 3H_2O$	+0,059
	$Fe(OH)_3 + H^+ + e^- = Fe(OH)_2 + H_2O$	+0,271
	$[Fe(CN)_6]^{3-} + e^- = [Fe(CN)_6]^{4-}$	+0,36
	$Fe^{3+} + e^- = Fe^{2+}$	+0,771
	$FeOH^{2+} + H^+ + e^- = Fe^{2+} + H_2O$	+0,914
	$Fe_3O_4 + 8H^+ + 2e^- = 3Fe^{2+} + 4H_2O$	+0,980
	$FeO_4^{2-} + 5H^+ + 4e^- = HFeO_2^- + 2H_2O$	+1,001
	$FeO_4^{2-} + 8H^+ + 3e^- = Fe^{3+} + 4H_2O$	+1,700
Золата Au	$[Au(CN)_2]^- + e^- = Au + 2CN^-$	−0,60
	$AuI + e^- = Au + I^-$	+0,530
	$[Au(SCN)_2]^- + e^- = Au + 2SCN^-$	+0,69
	$AuO_2 + H_2O + e^- = HAuO_3^{2-} + H^+$	+0,822
	$[AuBr_4]^- + 2e^- = Au + 4Br^-$	+0,87
	$[AuBr_2]^- + e^- = Au + 2Br^-$	+0,96
	$[AuCl_4]^- + 3e^- = Au + 4Cl^-$	+1,00
	$AuCl + e^- = Au + Cl^-$	+1,17
	$Au^{3+} + 2e^- = Au^+$	+1,401
	$Au_2O_3 + 6H^+ + 6e^- = 2Au + 3H_2O$	+1,457
	$Au^{3+} + 3e^- = Au$	+1,498
	$H_3AuO_3 + 3H^+ + 2e^- = Au^+ + 3H_2O$	+1,502
	$AuO_2 + 4H^+ + e^- = Au^{3+} + 2H_2O$	+2,507
Індый In	$In^{3+} + 3e^- = In$	−0,342
	$InCl + e^- = In + Cl^-$	−0,34
	$In(OH)_3 + 3H^+ + 3e^- = In + 3H_2O$	−0,172
	$In^+ + e^- = In$	−0,139
	$InO_2^- + 4H^+ + 3e^- = In + 2H_2O$	+0,146
Ірыдый Ir	$[IrI_6]^{2-} + e^- = [IrI_6]^{3-}$	+0,48
	$[IrCl_6]^{3-} + 3e^- = Ir + 6Cl^-$	+0,77
	$IrO_2 + 4H^+ + 4e^- = Ir + 2H_2O$	+0,93
	$[IrBr_6]^{2-} + e^- = [IrBr_6]^{3-}$	+0,947
	$[IrBr_6]^{3-} + e^- = [IrBr_6]^{4-}$	+0,99
	$Ir^{3+} + 3e^- = Ir$	+1,15

Назва і сімвал элемента	Электродны працэс	Стандартны электродны патэнцыял φ°, В
Ітэрбій Yb	$Yb^{3+} + e^- = Yb^{2+}$	−1,205
Ітрый Y	$Y^{3+} + 3e^- = Y$ $Y_2O_3 + 6H^+ + 6e^- = 2Y + 3H_2O$	−2,372 −1,676
Кадмій Cd	$Cd + H^+ + e^- = CdH$ $CdS + 2e^- = Cd + S^{2-}$ $[Cd(CN)_4]^{2-} + 2e^- = Cd + 4CN^-$ $[Cd(NH_3)_4]^{2+} + 2e^- = Cd + 4NH_3$ $Cd^{2+} + 2e^- = Cd$ $Cd(OH)_2 + 2H^+ + 2e^- = Cd + 2H_2O$ $CdO + 2H^+ + 2e^- = Cd + H_2O$	−2,417 −1,24 −1,09 −0,61 −0,403 +0,005 +0,063
Калій K	$K^+ + e^- = K$	−2,924
Кальцый Ca	$Ca(OH)_2 + 2e^- = Ca + 2OH^-$ $Ca^{2+} + 2e^- = Ca$	−3,03 −2,866
Кісларод O	$O_2 + 2H^+ + 2e^- = O + H_2O$ $O_2 + H^+ + 2e^- = HO_2^-$ $O_2 + 2H_2O + 4e^- = 4OH^-$ $O_2 + 2H^+ + 2e^- = H_2O_2$ $O_2 + 4H^+ + 4e^- = 2H_2O$ $O_3 + 6H^+ + 6e^- = 3H_2O$ $HO_2^- + 2H^+ + 2e^- = OH^- + H_2O$ $H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- = 2H_2O$ $O_3 + 2H^+ + 2e^- = O_2 + H_2O$ $O + 2H^+ + 2e^- = H_2O$	+0,037 +0,338 +0,401 +0,682 +1,228 +1,511 +1,706 +1,776 +2,076 +2,421
Кобальт Co	$\alpha\text{-}CoS + 2e^- = Co + S^{2-}$ $[Co(CN)_6]^{3-} + e^- = [Co(CN)_6]^{4-}$ $CoCO_3 + 2e^- = Co + CO_3^{2-}$ $[Co(NH_3)_6]^{2+} + 2e^- = Co + 6NH_3$ $Co^{2+} + 2e^- = Co$ $Co(OH)_2 + 2H^+ + 2e^- = Co + 2H_2O$ $CoO + 2H^+ + 2e^- = Co + H_2O$ $HCoO_2^- + 3H^+ + 2e^- = Co + 2H_2O$ $CoO_2 + 4H^+ + 2e^- = Co^{2+} + 2H_2O$ $Co^{3+} + e^- = Co^{2+}$	−0,90 −0,83 −0,64 −0,42 −0,277 +0,095 +0,166 +0,659 +1,612 +1,808
Крэмній Si	$SiF_6^{2-} + 4e^- = Si + 6F^-$ $SiO_2 + 4H^+ + 4e^- = Si + 2H_2O$ $H_2SiO_3 + 4H^+ + 4e^- = Si + 3H_2O$	−1,2 −0,857 −0,807

Назва і сімвал элемента	Электродны працэс	Стандартны электродны патэнцыял φ°, В
Крэмній Si	$SiO_3^{2-}+6H^++4e^-=Si+3H_2O$	−0,455
	$Si+4H^++4e^-=SiH_4$	+0,102
Лантан La	$La^{3+}+3e^-=La$	−2,522
	$La_2O_3+6H^++6e^-=2La+3H_2O$	−1,856
Літый Li	$Li^++e^-=Li$	−3,045
Лютэцый Lu	$Lu^{3+}+3e^-=Lu$	−2,255
	$Lu_2O_3+6H^++6e^-=2Lu+3H_2O$	−1,892
Магній Mg	$Mg^{2+}+2e^-=Mg$	−2,363
	$Mg(OH)_2+2H^++2e^-=Mg+2H_2O$	−1,862
Марганец Mn	$MnCO_3+2e^-=Mn+CO_3^{2-}$	−1,48
	$Mn^{2+}+2e^-=Mn$	−1,179
	$Mn(OH)_2+2H^++2e^-=Mn+2H_2O$	−0,727
	$[Mn(CN)_6]^{3-}+e^-=[Mn(CN)_6]^{4-}$	−0,22
	$MnO_4^-+e^-=MnO_4^{2-}$	+0,564
	$MnO_4^{2-}+2H_2O+3e^-=MnO_2^-+4OH^-$	+0,6
	$MnO_2+4H^++2e^-=Mn^{2+}+2H_2O$	+1,228
	$Mn_2O_3+6H^++2e^-=2Mn^{2+}+3H_2O$	+1,443
	$MnO_4^-+8H^++5e^-=Mn^{2+}+4H_2O$	+1,507
	$Mn^{3+}+e^-=Mn^{2+}$	+1,509
	$MnO_4^-+4H^++3e^-=MnO_2+2H_2O$	+1,692
	$MnO_4^{2-}+4H^++2e^-=MnO_2+2H_2O$	+2,257
Медзь Cu	$Cu+H^++e^-=CuH$	−2,775
	$Cu_2S+2e^-=2Cu+S^{2-}$	−0,93
	$CuS+2e^-=Cu+S^{2-}$	−0,79
	$[Cu(CN)_2]^-+e^-=Cu+2CN^-$	−0,43
	$CuSCN+e^-=Cu+SCN^-$	−0,27
	$CuI+e^-=Cu+I^-$	−0,185
	$[Cu(NH_3)_2]^++e^-=Cu+2NH_3$	−0,12
	$[Cu(NH_3)_4]^{2+}+2e^-=Cu+4NH_3$	−0,05
	$CuI_2^-+e^-=Cu+2I^-$	+0,00
	$CuBr+e^-=Cu+Br^-$	+0,03
	$CuCl+e^-=Cu+Cl^-$	+0,137
	$Cu^{2+}+e^-=Cu^+$	+0,153
	$2Cu^{2+}+H_2O+2e^-=Cu_2O+2H^+$	+0,203
	$Cu^{2+}+2e^-=Cu$	+0,337
	$Cu_2O+2H^++2e^-=2Cu+H_2O$	+0,471
	$Cu^++e^-=Cu$	+0,520
	$Cu^{2+}+Cl^-+e^-=CuCl$	+0,538
	$CuO+2H^++2e^-=Cu+H_2O$	+0,570

Назва і сімвал элемента	Электродны працэс	Стандартны электродны патэнцыял φ°, [redacted]
Медзь Cu	$Cu(OH)_2+2H^++2e^-=Cu+2H_2O$ $Cu^{2+}+Br^-+e^-=CuBr$ $2CuO+2H^++2e^-=Cu_2O+H_2O$ $Cu^{2+}+I^-+e^-=CuI$ $Cu^{2+}+CN^-+e^-=CuCN$ $HCuO_2^-+3H^++2e^-=Cu+2H_2O$ $CuO_2^{2-}+4H^++2e^-=Cu+2H_2O$	+0,609 +0,640 +0,669 +0,86 +1,12 +1,127 +1,515
Малібдэн Mo	$H_2MoO_4+2H^++2e^-=MoO_2+2H_2O$ $Mo^{3+}+3e^-=Mo$ $MoO_2+4H^++4e^-=Mo+2H_2O$ $MoO_4^{2-}+8H^++6e^-=Mo+4H_2O$ $MoO_3+2H^++2e^-=MoO_2+H_2O$ $MoO_4^{2-}+4H^++2e^-=MoO_2+2H_2O$ $[Mo(CN)_8]^{3-}+e^-=[Mo(CN)_8]^{4-}$	−1,091 −0,200 −0,072 +0,154 +0,320 +0,606 +0,73
Мыш'як As	$AsS_2^-+3e^-=As+2S^{2-}$ $As+3H^++3e^-=AsH_3$ $As_2O_3+6H^++6e^-=2As+3H_2O$ $AsO^++2H^++3e^-=As+H_2O$ $H_3AsO_4+3H^++2e^-=AsO^++3H_2O$ $H_3AsO_4+2H^++2e^-=HAsO_2+2H_2O$ $AsO_4^{3-}+8H^++5e^-=As+4H_2O$	−0,8 −0,608 +0,234 +0,254 +0,550 +0,560 +0,648
Натрый Na	$Na^++e^-=Na$	−2,714
Неадым Nd	$Nd^{3+}+3e^-=Nd$ $Nd_2O_3+6H^++6e^-=2Nd+3H_2O$	−2,431 −1,811
Нептуній Np	$Np^{3+}+3e^-=Np$ $Np_2O_3+6H^++6e^-=2Np+3H_2O$ $2Np(OH)_4+2H^++2e^-=Np_2O_3+5H_2O$ $Np^{4+}+e^-=Np^{3+}$ $Np(OH)_4+4H^++e^-=Np^{3+}+4H_2O$ $NpO_2^++4H^++2e^-=Np^{3+}+2H_2O$ $NpO_2^++e^-=NpO_2^+$ $NpO_2^{2+}+e^-=NpO_2$ $Np_2O_5+3H_2O+2H^++2e^-=2Np(OH)_4$ $2NpO_3+2H^++2e^-=Np_2O_5+H_2O$ $NpO_3+2H^++e^-=NpO_2^++H_2O$	−1,856 −1,420 +0,982 +0,152 +0,391 +0,451 +0,560 +1,149 +1,219 +1,310 +1,998
Нікель Ni	$NiS+2e^-=Ni+S^{2-}$ $[Ni(CN)_4]^{2-}+e^-=[Ni(CN)_4]^{3-}$ $[Ni(NH_3)_6]^{2+}+2e^-=Ni+6NH_3$	−0,99 −0,82 −0,49

Назва і сімвал элемента	Электродны працэс	Стандартны электродны патэнцыял φ°, В
Нікель Ni	$NiCO_3+2e^-=Ni+CO_3^{2-}$	−0,45
	$Ni^{2+}+2e^-=Ni$	−0,250
	$Ni(OH)_2+2H^++2e^-=Ni+2H_2O$	+0,110
	$NiO+2H^++2e^-=Ni+H_2O$	+0,116
	$HNiO_2^-+3H^++2e^-=Ni+2H_2O$	+0,648
	$Ni_3O_4+2H^++2e^-=3NiO+H_2O$	+0,897
Ніобій Nb	$Nb^{3+}+3e^-=Nb$	−1,1
	$NbO+2H^++2e^-=Nb+H_2O$	−0,733
	$NbO_2+2H^++2e^-=NbO+H_2O$	−0,625
	$Nb_2O_5+2H^++2e^-=2NbO_2+H_2O$	−0,289
Осмій Os	$OsO_2+2H_2O+4e^-=Os+4OH^-$	−0,15
	$HOsO_5^-+4H_2O+8e^-=Os+9OH^-$	+0,02
	$OsO_4^{2-}+2H_2O+2e^-=OsO_2+4OH^-$	+0,1
	$HOsO_5^-+2e^-=OsO_4^{2-}+OH^-$	+0,3
	$OsO_4+8H^++8e^-=Os+4H_2O$	+0,85
	$OsO_4+4H^++4e^-=Os+2H_2O$	+0,96
	$OsO_4+8H^++Cl^-+4e^-=OsCl^{2-}+4H_2O$	+1,00
Паладый Pd	$[PdI_6]^{2-}+2e^-=[PdI_4]^{2-}+2I^-$	+0,482
	$[PdCl_4]^{2-}+2e^-=Pd+4Cl^-$	+0,623
	$PdO+2H^++2e^-=Pd+H_2O$	+0,896
	$Pd^{2+}+2e^-=Pd$	+0,987
	$[PdBr_6]^{2-}+2e^-=[PdBr_4]^{2-}+2Br^-$	+0,993
	$PdO_2+2H^++2e^-=PdO+H_2O$	+1,283
	$[PdCl_6]^{2-}+2e^-=[PdCl_4]^{2-}+2Cl^-$	+1,288
	$PdO_3+2H^++2e^-=PdO_2+H_2O$	+2,030
Плаціна Pt	$PtS+2e^-=Pt+S^{2-}$	−0,95
	$PtS_2+2e^-=PtS+S^{2-}$	−0,64
	$Pt(OH)_2+2e^-=Pt+2OH^-$	+0,15
	$[PtI_6]^{2-}+2e^-=[PtI_4]^{2-}+2I^-$	+0,393
	$[Pt(SCN)_6]^{2-}+2e^-=[Pt(SCN)_4]^{2-}+2SCN^-$	+0,468
	$[PtBr_4]^{2-}+2e^-=Pt+4Br^-$	+0,58
	$[PtCl_4]^{2-}+2e^-=Pt+4Cl^-$	+0,73
	$Pt(OH)_2+2H^++2e^-=Pt+2H_2O$	+0,980
	$PtO_2+2H^++2e^-=Pt(OH)_2$	+1,045
	$Pt^{2+}+2e^-=Pt$	+1,188
	$PtO_3+2H^++2e^-=PtO_2+H_2O$	+2,000
Плутоній Pu	$Pu^{3+}+3e^-=Pu$	−2,031
	$Pu_2O_3+6H^++6e^-=2Pu+3H_2O$	−1,592
	$2PuO_2+2H^++2e^-=Pu_2O_3+H_2O$	−0,455

Назва і сімвал элемента	Электродны працэс	Стандартны электродны патэнцыял φ°, В
Плутоній Pu	$2Pu(OH)_4+2H^++2e^-=Pu_2O_3+5H_2O$	−0,135
	$PuO_2+4H^++e^-=Pu^{3+}+2H_2O$	+0,862
	$PuO_2^{2+}+e^-=PuO_2^+$	+0,928
	$PuO_2^{2+}+2H_2O+2e^-=Pu(OH)_4$	+0,935
	$Pu^{4+}+e^-=Pu^{3+}$	+0,967
	$PuO_2^{2+}+4H^++3e^-=Pu^{3+}+2H_2O$	+1,017
	$PuO_2^{2+}+4H^++2e^-=Pu^{4+}+2H_2O$	+1,042
	$2PuO_3+2H^++2e^-=Pu_2O_5+H_2O$	+1,062
	$PuO_2^{2+}+2e^-=PuO_2$	+1,095
	$PuO_2^++4H^++e^-=Pu^{4+}+2H_2O$	+1,157
	$Pu(OH)_4+4H^++e^-=Pu^{3+}+4H_2O$	+1,182
	$PuO_3+H_2O+2H^++2e^-=Pu(OH)_4$	+1,325
	$PuO_3+2H^++2e^-=PuO_2+H_2O$	+1,485
	$Pu_2O_5+3H_2O+2H^++2e^-=2Pu(OH)_4$	+1,588
	$Pu_2O_5+2H^++2e^-=2PuO_2+H_2O$	+1,908
Палоній Po	$PoO_3^{2-}+3H_2O+4e^-=Po+6OH^-$	−0,5
	$Po^{2+}+2e^-=Po$	+0,65
	$PoO_2+4H^++2e^-=PO^{2+}+2H_2O$	+0,8
Празеадым Pr	$Pr^{3+}+3e^-=Pr$	−2,462
	$Pr_2O_3+6H^++6e^-=2Pr+3H_2O$	−1,829
	$2PrO_2+2H^++2e^-=Pr_2O_3+H_2O$	+0,863
	$PrO_2+H_2O+H^++e^-=Pr(OH)_3$	+1,431
Праметый	$Pm^{3+}+3e^-=Pm$	−2,423
	$Pm(OH)_3+3H^++3e^-=Pm+3H_2O$	−2,008
Пратактыній Pa	$PaO_2^++4H^++5e^-=Pa+2H_2O$	−1,0
Радый Ra	$Ra^{2+}+2e^-=Ra$	−2,92
Рэній Re	$ReO_2+4H^++e^-=Re^{3+}+2H_2O$	+0,157
	$Re^{3+}+3e^-=Re$	+0,300
	$ReO_4^-+4H^++3e^-=ReO_2+2H_2O$	+0,510
	$ReO_4^{2-}+8H^++3e^-=Re^{3+}+4H_2O$	+0,795
Родый Rh	$[RhCl_6]^{3-}+3e^-=Rh+6Cl^-$	+0,44
	$Rh_2O_3+6H^++6e^-=2Rh+3H_2O$	+0,87
	$RhO^{2+}+2H^++e^-=Rh^{3+}+H_2O$	+1,4
	$RhO_4^{2-}+6H^++2e^-=PhO^{2+}+3H_2O$	+1,46
Ртуць Hg	$Hg+H^++e^-=HgH$	−2,281
	$HgS+2e^-=Hg+S^{2-}$	−0,75

Назва і сімвал элемента	Электродны працэс	Стандартны электродны патэнцыял φ°, В
Ртуць Hg	$[Hg(CN)_4]^{2-} + 2e^- = Hg + 4CN^-$	−0,37
	$Hg_2I_2 + 2e^- = 2Hg + 2I^-$	−0,041
	$HgI_4 + 4e^- = Hg + 4I^-$	−0,04
	$Hg_2Br_2 + 2e^- = 2Hg + 2Br^-$	+0,140
	$[HgBr_4]^{2-} + 2e^- = Hg + 4Br^-$	+0,21
	$Hg_2Cl_2 + 2e^- = 2Hg + 2Cl^-$	+0,,267
	$[HgCl_4]^{2-} + 2e^- = Hg + 4Cl^-$	+0,48
	$Hg_2SO_4 + 2e^- = 2Hg + SO_4^{2-}$	+0,615
	$Hg_2^{2+} + 2e^- = 2Hg$	+0,789
	$Hg^{2+} + 2e^- = Hg$	+0,850
	$2Hg^{2+} + 2e^- = Hg_2^{2+}$	+0,920
	$HgO + 2H^+ + 2e^- = Hg + H_2O$	+0,926
	$Hg(OH)_2 + 2H^+ + 2e^- = Hg + 2H_2O$	+1,034
Рубідый Rb	$Rb^+ + e^- = Rb$	−2,925
Рутэній Ru	$RuO_2 + 2H_2O + 4e^- = Ru + 4OH^-$	−0,04
	$RuO_4^- + e^- = RuO_4^{2-}$	+0,6
	$RuCl_3 + 3e^- = Ru + 3Cl^-$	+0,68
	$RuO_2 + 4H^+ + 4e^- = Ru + 2H_2O$	+0,79
Самарый Sm	$Sm^{3+} + 3e^- = Sm$	−3,121
	$Sm^{3+} + e^- = Sm^{2+}$	−1,000
Свінец Pb	$Pb + 2H^+ + 2e^- = PbH_2$	−1,507
	$PbS + 2e^- = Pb + S^{2-}$	−0,98
	$PbCO_3 + 2e^- = Pb + CO_3^{2-}$	−0,506
	$PbI_2 + 2e^- = Pb + 2I^-$	−0,365
	$PbSO_4 + 2e^- = Pb + SO_4^{2-}$	−0,356
	$PbBr_2 + 2e^- = Pb + 2Br^-$	−0,280
	$PbCl_2 + 2e^- = Pb + 2Cl^-$	−0,268
	$Pb^{2+} + 2e^- = Pb$	−0,126
	$PbO + 2H^+ + 2e^- = Pb + H_2O$	+0,248
	$Pb(OH)_2 + 2H^+ + 2e^- = Pb + 2H_2O$	+0,277
	$HPbO_2^- + 3H^+ + 2e^- = Pb + 2H_2O$	+0,702
	$Pb_3O_4 + 2H^+ + 2e^- = 3PbO + H_2O$	+0,972
	$3PbO_2 + 4H^+ + 2e^- = Pb_3O_4 + 2H_2O$	+1,127
	$PbO_2 + 4H^+ + 2e^- = Pb^{2+} + 2H_2O$	+1,449
	$PbO_3^{2-} + 3H^+ + 2e^- = HPbO_2^- + H_2O$	+1,547
	$PbO_2 + SO_4^{2-} + 4H^+ + 2e^- = PbSO_4 + 2H_2O$	+1,685
	$Pb^{4+} + 2e^- = Pb^{2+}$	+1,694
	$PbO_3^{2-} + 4H^+ + 2e^- = PbO + 2H_2O$	+2,001
	$3PbO_3^{2-} + 10H^+ + 4e^- = Pb_3O_4 + 5H_2O$	+2,515

Назва і сімвал элемента	Электродны працэс	Стандартны электродны патэнцыял φ°, [redacted]
Селен Se	$Se + 2e^- = Se^{2-}$	−0,92
	$Se + 2H^+ + 2e^- = H_2Se$	−0,40
	$SeO_3^{2-} + 3H_2O + 2e^- = Se + 6OH^-$	−0,366
	$SeO_4^{2-} + H_2O + 2e^- = SeO_3^{2-} + 2OH^-$	+0,05
	$H_2SeO_3 + 4H^+ + 4e^- = Se + 3H_2O$	+0,741
	$Se_2Cl_2 + 2e^- = 2Se + 2Cl^-$	+1,1
	$SeO_4^{2-} + 4H^+ + 2e^- = H_2SeO_3 + 2H_2O$	+1,15
Сера S	$SO_4^{2-} + H_2O + 2e^- = SO_3^{2-} + 2OH^-$	−0,93
	$S_2^{2-} + 2e^- = 2S^{2-}$	−0,524
	$2S_3^{2-} + 2e^- = 3S_2^{2-}$	−0,506
	$S + 2e^- = S^{2-}$	−0,48
	$3S_4^{2-} + 2e^- = 4S_3^{2-}$	−0,478
	$2S + 2e^- = S_2^{2-}$	−0,476
	$S + H^+ + 2e^- = HS^-$	−0,065
	$S_2O_3^{2-} + 6H^+ + 8e^- = 2S^{2-} + 3H_2O$	−0,006
	$S_5^{2-} + 5H^+ + 8e^- = 5HS^-$	+0,003
	$S_4^{2-} + 4H^+ + 6e^- = 4HS^-$	+0,033
	$S_3^{2-} + 3H^+ + 4e^- = 3HS^-$	+0,097
	$SO_4^{2-} + 8H^+ + 8e^- = S^{2-} + 4H_2O$	+0,149
	$S + 2H^+ + 2e^- = H_2S$	+0,171
	$SO_4^{2-} + 4H^+ + 2e^- = H_2SO_3 + H_2O$	+0,17
	$SO_3^{2-} + 6H^+ + 6e^- = S^{2-} + 3H_2O$	+0,231
	$HSO_4^- + 9H^+ + 8e^- = H_2S + 4H_2O$	+0,289
	$S_2^{2-} + 2H^+ + 2e^- = 2HS^-$	+0,298
	$SO_4^{2-} + 10H^+ + 8e^- = H_2S + 4H_2O$	+0,303
	$SO_4^{2-} + 8H^+ + 6e^- = S + 4H_2O$	+0,357
	$2SO_3 + 4H^+ + 6e^- = S_2O_4^{2-} + 2H_2O$	+0,416
	$H_2SO_3 + 4H^+ + 4e^- = S + 3H_2O$	+0,449
	$SO_2 + 4H^+ + 4e^- = S + 2H_2O$	+0,451
	$2SO_3^{2-} + 6H^+ + 4e^- = S_2O_3^{2-} + 3H_2O$	+0,705
	$SO + 2H^+ + 2e^- = S + H_2O$	+1,507
	$S_2O_8^{2-} + 2e^- = 2SO_4^{2-}$	+2,010
Серабро Ag	$Ag_2S + 2e^- = 2Ag + S^{2-}$	−0,69
	$[Ag(CN)_2]^- + e^- = Ag + 2CN^-$	−0,31
	$AgI + e^- = Ag + I^-$	−0,152
	$AgCN + e^- = Ag + CN^-$	−0,017
	$[Ag(S_2O_3)_2]^{3-} + e^- = Ag + 2S_2O_3^{2-}$	+0,01
	$AgBr + e^- = Ag + Br^-$	+0,03
	$AgSCN + e^- = Ag + SCN^-$	+0,09
	$Ag_4[Fe(CN)_6] + 4e^- = 4Ag + [Fe(CN)_6]^{4-}$	+0,194
	$AgCl + e^- = Ag + Cl^-$	+0,222

Назва і сімвал элемента	Электродны працэс	Стандартны электродны патэнцыял φ°, В
Серабро Ag	$AgN_3 + e^- = Ag + N_3^-$	+0,292
	$AgIO_3 + e^- = Ag + IO_3^-$	+0,35
	$[Ag(NH_3)_2]^+ + e^- = Ag + 2NH_3$	+0,378
	$AgCNS + e^- = Ag + CNS^-$	+0,41
	$[Ag(SO_3)_2]^{3-} + e^- = Ag + 2SO_3^{2-}$	+0,43
	$Ag_2CrO_4 + 2e^- = 2Ag + CrO_4^{2-}$	+0,446
	$Ag_2C_2O_4 + 2e^- = 2Ag + C_2O_4^{2-}$	+0,472
	$AgBrO_3 + e^- = Ag + BrO_3^-$	+0,55
	$AgNO_2 + e^- = NO_2^- + Ag$	+0,562
	$AgCH_3COO + e^- = Ag + CH_3COO^-$	+0,643
	$Ag^+ + e^- = Ag$	+0,799
	$Ag_2O + 2H^+ + 2e^- = 2Ag + H_2O$	+1,173
	$2AgO + 2H^+ + 2e^- = Ag_2O + H_2O$	+1,398
	$Ag_2O_3 + 2H^+ + 2e^- = 2AgO + H_2O$	+1,569
	$Ag_2O_3 + 6H^+ + 4e^- = 2Ag^+ + 3H_2O$	+1,670
	$AgO^+ + 2H^+ + 2e^- = Ag^+ + H_2O$	+1,998
	$AgO^- + 2H^+ + e^- = Ag + H_2O$	+2,220
Скандый Sc	$Sc^{3+} + 3e^- = Sc$	−2,077
	$Sc(OH)_3 + 3H^+ + 3e^- = Sc + 3H_2O$	−1,784
	$Sc_2O_3 + 6H^+ + 6e^- = 2Sc + 3H_2O$	−1,591
Стронцый Sr	$Sr^{2+} + 2e^- = Sr$	−2,888
Сурма Sb	$SbS_4^{3-} + 2e^- = SbS_2^- + 2S^{2-}$	−0,6
	$Sb + 3H^+ + 3e^- = SbH_3$	−0,510
	$Sb_2O_3 + 6H^+ + 6e^- = 2Sb + 3H_2O$	+0,152
	$SbO^+ + 2H^+ + 3e^- = Sb + H_2O$	+0,212
	$SbO_3^- + 2H^+ + 2e^- = SbO_2^- + H_2O$	+0,353
	$SbO_2^- + 4H^+ + 3e^- = Sb + 2H_2O$	+0,446
	$Sb_2O_5 + 4H^+ + 4e^- = Sb_2O_3 + 2H_2O$	+0,671
	$SbO_2^+ + 2H^+ + 2e^- = SbO^+ + H_2O$	+0,720
Талій Tl	$Tl_2S + 2e^- = 2Tl + S^{2-}$	−0,93
	$TlI + e^- = Tl + I^-$	−0,753
	$TlBr + e^- = Tl + Br^-$	−0,658
	$TlCl + e^- = Tl + Cl^-$	−0,557
	$Tl^+ + e^- = Tl$	−0,336
	$Tl(OH)_3 + 2e^- = TlOH + 2OH^-$	−0,05
	$TlOH + H^+ + e^- = Tl + H_2O$	+0,778
	$Tl^{3+} + 2e^- = Tl^+$	+1,252
Тантал Ta	$Ta_2O_5 + 10H^+ + 10e^- = 2Ta + 5H_2O$	−0,750

Назва і сімвал элемента	Электродны працэс	Стандартны электродны патэнцыял φ°, В
Тэлур Te	$Te + 2e^- = Te^{2-}$	−1,14
	$2Te + 2e^- = Te_2^{2-}$	−0,84
	$Te + 2H^+ + 2e^- = H_2Te$	−0,72
	$TeO_3^{2-} + 3H_2O + 4e^- = Te + 6OH^-$	−0,57
	$TeO_2 + 4H^+ + 4e^- = Te + 2H_2O$	+0,529
	$TeCl_6 + 6e^- = Te + 6Cl^-$	+0,52
	$TeOOH^+ + 3H^+ + 4e^- = Te + 2H_2O$	+0,559
	$Te^{4+} + 4e^- = Te$	+0,568
	$TeO_4^{2-} + 2H^+ + 2e^- = TeO_3^{2-} + H_2O$	+0,892
	$H_6TeO_6 + 2H^+ + 2e^- = TeO_2 + 4H_2O$	+1,02
Тэрбій Tb	$Tb^{3+} + 3e^- = Tb$	−2,391
	$Tb(OH)_3 + 3H^+ + 3e^- = Tb + 3H_2O$	−1,999
Тэхнецый Tc	$TcO_2 + 4H^+ + 2e^- = Tc^{2+} + 2H_2O$	+0,144
	$TcO_2 + 4H^+ + 4e^- = Tc + 2H_2O$	+0,272
	$Tc^{2+} + 2e^- = Tc$	+0,400
	$TcO_4^- + 8H^+ + 5e^- = Tc^{2+} + 4H_2O$	+0,500
	$TcO_4^- + 2H^+ + e^- = TcO_3 + H_2O$	+0,700
	$TcO_4^- + 4H^+ + 3e^- = TcO_2 + 2H_2O$	+0,738
	$TcO_3 + 2H^+ + 2e^- = TcO_2 + H_2O$	+0.757
Тытан Ti	$Ti^{2+} + 2e^- = Ti$	−1,630
	$TiO + 2H^+ + 2e^- = Ti + H_2O$	−1,306
	$TiF_6^{2-} + 4e^- = Ti + 6F^-$	−1,19
	$TiO_2 + 4H^+ + e^- = Ti^{3+} + 2H_2O$	−0,666
	$TiO_2 + 4H^+ + 2e^- = Ti^{2+} + 2H_2O$	−0,502
	$Ti_2O_3 + 6H^+ + 2e^- = 2Ti^{2+} + 3H_2O$	−0,478
	$Ti^{3+} + e^- = Ti^{2+}$	−0,368
	$TiO^{2+} + 2H^+ + 2e^- = Ti^{2+} + H_2O$	−0,135
	$TiO^{2+} + 2H^+ + e^- = Ti^{3+} + H_2O$	+0,100
	$TiO_2^{2+} + 2H^+ + 2e^- = TiO^{2+} + H_2O$	−1,800
	$TiO_2^{2+} + 2e^- = TiO_2$	+2,182
Торый Th	$Th^{4+} + 4e^- = Th$	−1,809
	$ThO_2 + 4H^+ + 4e^- = Th + 2H_2O$	−1,789
	$Th(OH)_4 + 4H^+ + 4e^- = Th + 4H_2O$	−1,650
Тулій Tm	$Tm^{3+} + 3e^- = Tm$	−2,278
	$Tm(OH)_3 + 3H^+ + 3e^- = Tm + 3H_2O$	−1,913

Назва і сімвал элемента	Электродны працэс	Стандартны электродны патэнцыял φ°, В
Уран U	$U^{3+} + 3e^- = U$	−1,798
	$2UO_2 + 2H^+ + 2e^- = U_2O_3 + H_2O$	−1,738
	$U_2O_3 + 2H^+ + 2e^- = 2UO + H_2O$	−1,163
	$UO_2 + 4H^+ + 4e^- = U + 2H_2O$	−1,444
	$UO + 2H^+ + 2e^- = U + H_2O$	−1,438
	$2U(OH)_4 + 2H^+ + 2e^- = U_2O_3 + 5H_2O$	−1,375
	$U(OH)_4 + 4H^+ + 4e^- = U + 4H_2O$	−1,353
	$U_2O_3 + 6H^+ + 6e^- = 2U + 3H_2O$	−1,346
	$U^{3+} + 3H^+ + 6e^- = UH_3$	−0,772
	$UO_2 + 7H^+ + 7e^- = UH_3 + 2H_2O$	−0,716
	$U(OH)_4 + 7H^+ + 7e^- = UH_3 + 4H_2O$	−0,664
	$U^{4+} + e^- = U^{3+}$	−0,607
	$U_2O_3 + 12H^+ + 12e^- = 2UH_3 + 3H_2O$	−0,545
	$UOH^{3-} + H^+ + e^- = U^{3+} + H_2O$	−0,538
	$UO + 5H^+ + 5e^- = UH_3 + H_2O$	−0,422
	$3UO_2^{2+} + 2H_2O + 2e^- = U_3O_8 + 4H^+$	−0,403
	$UO_2 + 4H^+ + e^- = U^{3+} + 2H_2O$	−0,382
	$U(OH)_4 + 4H^+ + e^- = U^{3+} + 2H_2O$	−0,019
	$3UO_3 \cdot H_2O + 2H^+ + 2e^- = U_3O_8 + 2H_2O$	+0,038
	$UO_2^{2+} + 2H_2O + 2e^- = U(OH)_4$	+0,040
	$UO_2^{2+} + e^- = UO_2^+$	+0,052
	$UO_3 \cdot H_2O + 2H^+ + 2e^- = UO_2 + 2H_2O$	+0,368
	$UO_3 + H_2O + 2H^+ + 2e^- = U(OH)_4$	+0,475
	$U_3O_8 + 4H^+ + 4e^- = 3UO_2 + 2H_2O$	+0,533
	$UO_2^+ + 3H^+ + e^- = UOH^{3+} + H_2O$	+0,546
	$UO_2^+ + 4H^+ + e^- = U^{4+} + 2H_2O$	+0,612
	$UO_3 + 2H^+ + 2e^- = UO_2 + H_2O$	+0,657
	$3UO_3 + 2H^+ + 2e^- = U_3O_8 + H_2O$	+0,904
Фосфар P	$H_2PO_2^- + e^- = P + 2OH^-$	−2,05
	$HPO_3^{2-} + 2H_2O + 2e^- = H_2PO_2^- + 3OH^-$	−1,57
	$H_2PO_2^- + 3H_2O + 4e^- = PH_3 + 5OH^-$	−1,18
	$PO_4^{3-} + 2H_2O + 2e^- = HPO_3^{2-} + 3OH^-$	−1,12
	$2H_3PO_4 + 2H^+ + 2e^- = H_4P_2O_6 + 2H_2O$	−0,94
	$H_3PO_2 + H^+ + e^- = 2H_2O + P$	−0,51
	$H_3PO_3 + 3H^+ + 3e^- = P + 3H_2O$	−0,502
	$H_3PO_4 + 5H^+ + 5e^- = P + 4H_2O$	−0,411
	$H_3PO_4 + 2H^+ + 2e^- = H_3PO_3 + H_2O$	−0,276
	$P + 3H^+ + 3e^- = PH_3$	+0,06
	$H_4P_2O_6 + 2H^+ + 2e^- = 2H_3PO_3$	+0,38
Фтор F	$F_2O + 2H^+ + 4e^- = 2F^- + H_2O$	+2,1
	$F_2 + 2e^- = 2F^-$	+2,87
	$F_2 + 2H^+ + 2e^- = 2HF$	+3,06

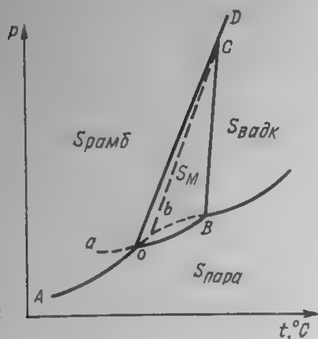
Назва і сімвал элемента	Электродны працэс	Стандартны электродны патэнцыял φ°, В
Хлор Cl	$ClO_3^- + 3H_2O + 6e^- = Cl^- + 6OH^-$	+0,63
	$Cl_2 + 2H^+ + 2e^- = 2HCl$	+0,987
	$ClO_4^- + 2H^+ + 2e^- = ClO_3^- + H_2O$	+1,189
	$Cl_2O + 4H^+ + 4e^- = 2HCl + H_2O$	+1,351
	$Cl_2 + 2e^- = 2Cl^-$	+1,359
	$2ClO_4^- + 16H^+ + 14e^- = Cl_2 + 8H_2O$	+1,385
	$ClO_4^- + 8H^+ + 8e^- = Cl^- + 4H_2O$	+1,389
	$ClO_2 + 5H^+ + 5e^- = HCl + 2H_2O$	+1,436
	$2ClO_3^- + 12H^+ + 10e^- = Cl_2 + 6H_2O$	+1,470
	$HClO + H^+ + 2e^- = Cl^- + H_2O$	+1,494
	$ClO_2 + 4H^+ + 5e^- = Cl^- + 2H_2O$	+1,511
	$2ClO_2 + 8H^+ + 8e^- = Cl_2 + 4H_2O$	+1,549
	$HClO_2 + 3H^+ + 4e^- = Cl^- + 2H_2O$	+1,570
	$2HClO + 2H^+ + 2e^- = Cl_2 + 2H_2O$	+1,594
	$2HClO_2 + 6H^+ + 6e^- = Cl_2 + 4H_2O$	+1,628
	$Cl_2O + 2H^+ + 2e^- = Cl_2 + H_2O$	+1,879
	$Cl_2O + 2H^+ + 4e^- = 2Cl^- + H_2O$	+2,152
Хром Cr	$Cr^{2+} + 2e^- = Cr$	−0,913
	$Cr^{3+} + 3e^- = Cr$	−0,744
	$Cr(OH)_3 + 3H^+ + 3e^- = Cr + 3H_2O$	−0,654
	$CrO + 2H^+ + 2e^- = Cr + H_2O$	−0,588
	$Cr^{3+} + e^- = Cr^{2+}$	−0,407
	$CrO_2^- + 4H^+ + 3e^- = Cr + 2H_2O$	+0,213
	$H_2CrO_4 + 6H^+ + 6e^- = Cr + 4H_2O$	+0,295
	$CrO_4^{2-} + 2H^+ + 3e^- = CrO_3^{3-} + H_2O$	+0,359
	$CrO_4^{2-} + 8H^+ + 6e^- = Cr + 4H_2O$	+0,366
	$CrO_3^{3-} + 6H^+ + 3e^- = Cr + 3H_2O$	+0,374
	$CrO_4^{2-} + 4H^+ + 3e^- = CrO_2^- + 2H_2O$	+0,945
	$CrO_2^- + 4H^+ + e^- = Cr^{2+} + 2H_2O$	+1,188
	$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- = 2Cr^{3+} + 7H_2O$	+1,333
	$H_2CrO_4 + 6H^+ + 3e^- = Cr^{3+} + 4H_2O$	+1,335
	$CrO_4^{2-} + 4H^+ + 2e^- = CrO_2 + 2H_2O$	+1,437
	$CrO_4^{2-} + 8H^+ + 3e^- = Cr^{3+} + 4H_2O$	+1,477
	$CrO_2 + 4H^+ + e^- = Cr^{3+} + 2H_2O$	+1,556
Цэзій Cs	$Cs^+ + e^- = Cs$	−2,925
Цэрый Ce	$Ce^{3+} + 3e^- = Ce$	−2,483
	$Ce(OH)_2^{2+} + 2H^+ + e^- = Ce^{3+} + 2H_2O$	−1,731

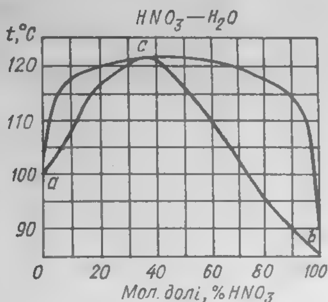
Назва і сімвал элемента	Электродны працэс	Стандартны электродны патэнцыял φ°, В
Цынк Zn	$ZnS + 2e^- = Zn + S^{2-}$	−1,44
	$[Zn(CN)_4]^{2-} + 2e^- = Zn + 4CN^-$	−1,26
	$ZnCO_3 + 2e^- = Zn + CO_3^{2-}$	−1,06
	$[Zn(NH_3)_4]^{2+} + 2e^- = Zn + 4NH_3$	−1,04
	$Zn^{2+} + 2e^- = Zn$	−0,763
	$Zn(OH)_2 + 2H^+ + 2e^- = Zn + 2H_2O$	−0,439
	$Zn(OH)_2 + 2e^- = Zn + 2OH^-$	−0,400
	$HZnO_2^- + 3H^+ + 2e^- = Zn + 2H_2O$	+0,054
	$ZnO_2^{2-} + 4H^+ + 2e^- = Zn + 2H_2O$	+0,441
Цырконій Zr	$ZrO_2^{2+} + 2H^+ + 4e^- = Zr + H_2O$	−1,570
	$ZrO_2 + 4H^+ + 4e^- = Zr + 2H_2O$	−1,553
	$Zr^{4+} + 4e^- = Zr$	−1,539
	$HZrO_3^- + 5H^+ + 4e^- = Zr + 3H_2O$	−1,276
Эрбій Er	$Er^{3+} + 3e^- = Er$	−2,296

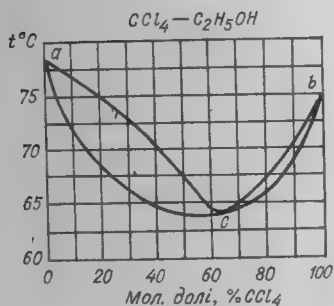
VII. ПЕРАНАПРУЖАННЕ ВАДАРОДУ І КІСЛАРОДУ, В

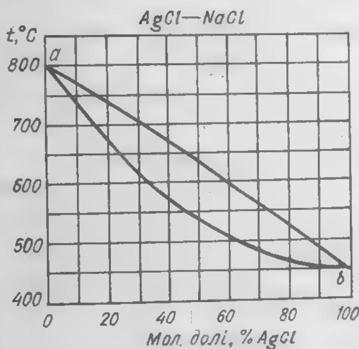
Электрод	Вадарод	Кісларод
Pt (чэрненая)	0,03	0,3
Au	0,06	0,5
Fe	0,1	0,3
Pt (гладкая)	0,3	0,5
Ag	0,3	0,04
Ni	0,3	0,05
Cu	0,5	—
Cd	0,6	0,4
Zn	0,7	—
Hg	0,9	—

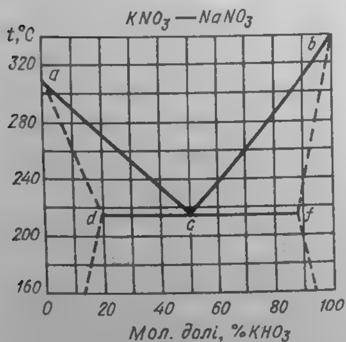
VIII. ТЫПЫ ДЫЯГРАМ АДНА-, ДВУХ- І ТРОХКАМПАНЕНТНЫХ СІСТЭМ

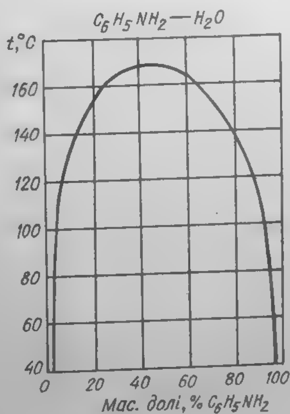


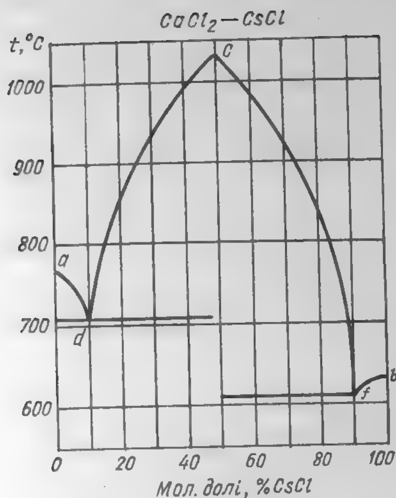


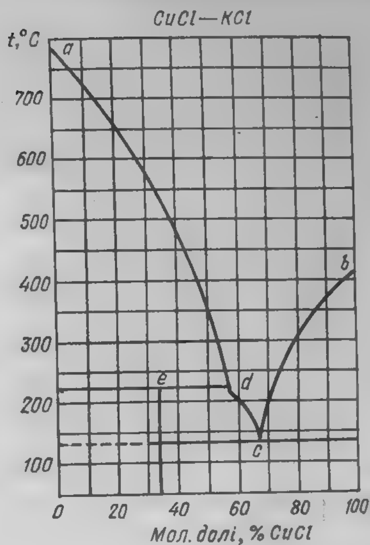


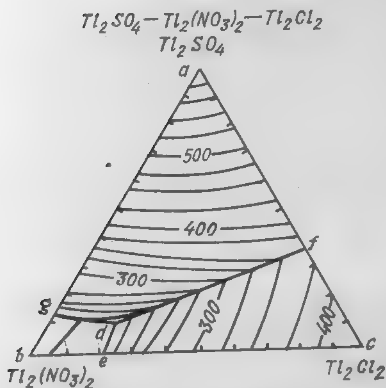












IX. КРЫЯСКАПІЧНЫЯ І ЭБУЛІЯСКАПІЧНЫЯ КАНСТАНТЫ

Рэчыва	Формула	$t_{пл}$, °C	$E_{кр}$	$t_{кіп}$, °C	$E_{эб}$
Анілін	$C_6H_5NH_3$	—5,96	5,87	184,3	3,69
Бензойная кіслата	C_6H_5COOH	122,05	8,79	250,0	—
Бензол	C_6H_6	5,478	5,08	80,2	2,57
Дыфеніл	$(C_6H_5)_2$	71	8,0	254,9	7,06
Дыфеніламін	$(C_6H_5)_2NH$	50,2	8,6	302,0	—
Дыэтылавы эфір	$(C_2H_5)_2O$	—117	1,79	34,60	2,12
Камфара	$C_{10}H_{16}O$	178,3	39,8	204	6,09

Рэчыва	Формула	$t_{пл}$, °C	$E_{кр}$	$t_{кіп}$, °C	$E_{эб}$
Нафталін	$C_{10}H_8$	80,1	6,89	218	5,80
Нітрабензол	$C_6H_5NO_2$	5,82	8,1	210,9	5,27
Пірыдзін	C_5H_5N	—40	4,97	115,8	2,69
Метылавы спірт	CH_3OH	—97,8	—	67,0	0,84
Фенол	C_6H_5OH	40	7,27	182,1	3,60
Хлараформ	$CHCl_3$	—63,2	4,90	61,1	3,63
Этылавы спірт	C_2H_5OH	—117	—	77,4	1,04
Чатыроххлорысты вуглярод	CCl_4	—23	29,8	76,7	5,3
Вада	H_2O	0,0	1,86	100,0	0,51

X. КАЛЯРОВЫЯ ІНДЫКАТАРЫ

Індыкатар	pK	Вобласць пераходу pH	Афарбоўка	
Тымолавы блакітны	1,51	1,2—2,8	Чырвоная	Жоўтая
β-Дынітрафенол	3,69	2,2—4,0	Бясколерная	»
Метылавы аранжавы	3,7	3,1—4,4	Чырвоная	»
Бромфенолавы блакітны	3,98	3,0—4,6	Жоўтая	Блакітная
α-Дынітрафенол	4,06	2,8—4,5	Бясколерная	Жоўтая
Бромкрэзолавы зялёны	4,67	3,8—5,4	Жоўтая	Блакітная
Метылавы чырвоны	5,1	4,2—6,3	Чырвоная	Жоўтая
γ-Дынітрафенол	5,2	4,0—5,5	Бясколерная	»
Бромкрэзолавы пурпурны	6,3	5,2—6,8	Жоўтая	Пурпурная
Бромтымолавы блакітны	7,0	6,0—7,6	»	Блакітная
n-Нітрафенол	7,1	5,6—7,6	Бясколерная	Жоўтая
Фенолавы чырвоны	7,9	6,8—8,4	Жоўтая	Чырвоная
Крэзолавы чырвоны	8,3	7,2—8,8	»	»
м-Нітрафенол	8,35	6,7—8,4	Бясколерная	Жоўтая
Тымолавы блакітны	8,9	8,0—9,6	Жоўтая	Блакітная
Фенолфталеін	9,4	8,3—10,0	Бясколерная	Чырвоная

XI. КАНСТАНТЫ ЭЛЕКТРАЛІТЫЧНАЙ ДЫСАЦЫЯЦЫІ СЛАБЫХ КІСЛОТ І АСНОЎ У ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ПРЫ 25 °C

Назва	Формула	Ступень дысацыяцыі	K
Кіслоты:			
азоцістыя	HNO_2		$4 \cdot 10^{-4}$
азоціставадародная	HN_3		$2,6 \cdot 10^{-5}$
метаалюмініевая	$HAlO_2$		$6 \cdot 10^{-13}$
метаборная	HBO_2		$7,5 \cdot 10^{-10}$
артаборная	H_3BO_3	I	$5,8 \cdot 10^{-10}$

Назва	Формула	Ступень дысацыяцыі	K
		II	$5{,}8 \cdot 10^{-13}$
		III	$1{,}6 \cdot 10^{-14}$
брамнаватая	$HBrO_3$		$2 \cdot 10^{-1}$
брамнавацістая	$HBrO$		$2{,}1 \cdot 10^{-9}$
броміставадародная	HBr		$1{,}0 \cdot 10^{-9}$
германіевая	H_2GeO_3	I	$1{,}7 \cdot 10^{-9}$
		II	$1{,}9 \cdot 10^{-13}$
ёднаватая	HIO_3		$1{,}7 \cdot 10^{-1}$
селеністая	H_2SeO_3	I	$3{,}5 \cdot 10^{-3}$
		II	$50 \cdot 10^{-8}$
селеніставадародная	H_2Se	I	$1{,}7 \cdot 10^{-4}$
		II	$1 \cdot 10^{-11}$
серная	H_2SO_4	I	$1 \cdot 10^{-3}$
		II	$1{,}2 \cdot 10^{-2}$
сярністая	H_2SO_3	I	$1{,}6 \cdot 10^{-2}$
		II	$6{,}3 \cdot 10^{-8}$
серавадародная	H_2S	I	$6 \cdot 10^{-8}$
		II	$1 \cdot 10^{-14}$
сурмяная	H_3SbO_4	I	$4 \cdot 10^{-5}$
метасурмяністая	$HSbO_2$		$1 \cdot 10^{-13}$
тэлурыстая	H_2TeO_3	I	$3 \cdot 10^{-3}$
		II	$2 \cdot 10^{-8}$
тэлурыставадародная	H_2Te	I	$1 \cdot 10^{-3}$
тэлуравая	H_2TeO_4	I	$2{,}3 \cdot 10^{-8}$
		II	$6{,}5 \cdot 10^{-12}$
вугальная	H_2CO_3	I	$4{,}4 \cdot 10^{-7}$
		II	$4{,}7 \cdot 10^{-11}$
артафосфарыстая	H_3PO_3	I	$1{,}6 \cdot 10^{-3}$
		II	$6{,}3 \cdot 10^{-7}$
воцатная	CH_3COOH		$1{,}75 \cdot 10^{-5}$
мурашыная	$HCOOH$		$1{,}77 \cdot 10^{-4}$
фторыставадародная	HF		$6{,}6 \cdot 10^{-4}$
хларнавацістая	$HClO$		$3{,}2 \cdot 10^{-8}$
крэмніевая	H_2SiO_3	I	$2{,}2 \cdot 10^{-10}$
		II	$1{,}6 \cdot 10^{-12}$
мыш'яковая	H_3AsO_4	I	$5{,}98 \cdot 10^{-3}$
		II	$6 \cdot 10^{-7}$
		III	$3{,}89 \cdot 10^{-12}$
артамыш'яковістая	H_3AsO_3	I	$6 \cdot 10^{-10}$
		II	$1{,}7 \cdot 10^{-14}$
метамыш'яковістая	$HAsO_2$		$6 \cdot 10^{-10}$
артафосфарная	H_3PO_4	I	$7{,}52 \cdot 10^{-3}$
		II	$6{,}31 \cdot 10^{-8}$
		III	$1{,}26 \cdot 10^{-12}$
цыяніставадародная	HCN		$7{,}9 \cdot 10^{-10}$

Назва	Формула	Ступень дысацыяцыі	K
алавянiстая	H_2SnO_2	I	$6 \cdot 10^{-18}$
алавянная	H_2SnO_3	I	$4 \cdot 10^{-10}$
раданiставадародная	$HSCN$		$1{,}4 \cdot 10^{-1}$
свiнцовiстая	H_2PbO_2	I	$2 \cdot 10^{-16}$
фасфарнавацiстая	H_3PO_2		$7{,}9 \cdot 10^{-2}$
Асновы:			
амонiю	$NH_3 + H_2O = NH_4OH$	I	$1{,}8 \cdot 10^{-5}$
гiдразiну	$N_2H_4 + H_2O = N_2H_5OH$	I	$2 \cdot 10^{-6}$
гiдраксiламiну	$NH_2OH + H_2O = NH_3(OH)_2$	I	$1{,}1 \cdot 10^{-8}$

XII. ЗНАЧЭННI АГУЛЬНЫХ КАНСТАНТ НЯСТОЙКАСЦI КОМПЛЕКСНЫХ IОНАЎ У ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Комплексны іон	Тэмпература, °С	K	Комплексны іон	Тэмпература, °С	K
Комплексы з амiякам					
$Ag(NH_3)_2^+$	30	$9{,}3 \cdot 10^{-8}$	$Hg(NH_3)_4^{2+}$	22	$5{,}3 \cdot 10^{-20}$
$Cd(NH_3)_4^{2+}$	30	10^{-7}	$Mg(NH_3)_6^{2+}$	22	1930,0
$Cd(NH_3)_6^{2+}$	30	$7{,}3 \cdot 10^{-6}$	$Ni(NH_3)_6^{2+}$	30	$1{,}86 \cdot 10^{-9}$
$Cu(NH_3)_4^{2+}$	30	$2{,}14 \cdot 10^{-13}$	$Zn(NH_3)_4^{2+}$	30	$2{,}5 \cdot 10^{-10}$
Брамiдныя комплексы					
$AgBr_2^-$	25	$7{,}8 \cdot 10^{-8}$	$HgBr_4^{2-}$	25	$1 \cdot 10^{-21}$
$AgBr_3^{2-}$	25	$1{,}3 \cdot 10^{-9}$	$PbBr_4^{2-}$	25	$1 \cdot 10^{-3}$
$CdBr_4^{2-}$	25	$2 \cdot 10^{-4}$	$TiBr_4^{2-}$	25	$1{,}3 \cdot 10^{-24}$
$CuBr_2^-$	20	$1{,}3 \cdot 10^{-6}$	$ZnBr_3^-$	25	50
Едыдныя комплексы					
AgI_4^{3-}	25	$1{,}8 \cdot 10^{-14}$	CdI_6^{4-}	25	$1{,}0 \cdot 10^{-6}$
BiI_6^{3-}	20	$3{,}1 \cdot 10^{-12}$	HgI_4^{2-}	25	$1{,}5 \cdot 10^{-30}$
CdI_4^{2-}	25	$8 \cdot 10^{-7}$	PbI_4^{2-}	25	$1{,}4 \cdot 10^{-4}$
Раданiдныя комплексы					
$Ag(SCN)_2^-$	25	$2{,}7 \cdot 10^{-8}$	$Cd(SCN)_4^{2-}$	30	$1{,}7 \cdot 10^{-2}$
$Ag(SCN)_4^{3-}$	25	$8{,}3 \cdot 10^{-11}$	$Hg(SCN)_4^{2-}$	25	$5{,}9 \cdot 10^{-22}$
$Au(SCN)_4^-$	25	$1{,}0 \cdot 10^{-12}$	$Ni(SCN)_4^{2-}$	20	$1{,}5 \cdot 10^{-2}$

Комплексны іон	Тэмпература, °C	K	Комплексны іон	Тэмпература, °C	K
Тыясульфатныя комплексы					
$Ag(S_2O_3)_2^{3-}$	25	$2{,}5 \cdot 10^{-14}$	$Hg(S_2O_3)_2^{2-}$	25	$3{,}6 \cdot 10^{-30}$
$Cd(S_2O_3)_2^{2-}$	25	$3{,}6 \cdot 10^{-7}$	$Hg(S_2O_3)_3^{4-}$	25	$1{,}3 \cdot 10^{-32}$
$Cu(S_2O_3)_2^{3-}$	25	$6{,}0 \cdot 10^{-13}$	$Hg(S_2O_3)_4^{6-}$	25	$5{,}8 \cdot 10^{-34}$
Хларыдныя комплексы					
$AgCl_2^{-}$	25	$1{,}76 \cdot 10^{-5}$	$CuCl_3^{2-}$	18,0	$5{,}0 \cdot 10^{-6}$
$AgCl_4^{3-}$	25	$1{,}2 \cdot 10^{-6}$	$HgCl_3^{2-}$	25	$8{,}5 \cdot 10^{-15}$
$AuCl_4^{-}$	18	$5{,}0 \cdot 10^{-22}$	$HgCl_4^{2-}$	25	$8{,}5 \cdot 10^{-16}$
$BiCl_6^{3-}$	18	$3{,}8 \cdot 10^{-7}$	$PbCl_4^{2-}$	25	$7{,}1 \cdot 10^{-3}$
$CdCl_4^{2-}$	18	$9{,}3 \cdot 10^{-3}$	$PtCl_4^{2-}$	25	$1{,}0 \cdot 10^{-16}$
Цыянідныя комплексы					
$Ag(CN)_2^{-}$	18	$1{,}0 \cdot 10^{-21}$	$Hg(CN)_4^{2-}$	25	$4{,}0 \cdot 10^{-12}$
$Au(CN)_2^{-}$	25	$5{,}0 \cdot 10^{-39}$	$Ni(CN)_4^{2-}$	25	$1{,}8 \cdot 10^{-14}$
$Fe(CN)_6^{4-}$	25	$1{,}0 \cdot 10^{-24}$	$Zn(CN)_4^{2-}$	20	$1{,}3 \cdot 10^{-17}$
$Fe(CN)_6^{3-}$	25	$1{,}0 \cdot 10^{-31}$	$Cd(CN)_4^{2-}$	20	$1{,}4 \cdot 10^{-19}$

XIII. РАСТВАРАЛЬНАСЦЬ (s) І ЗДАБЫТАК РАСТВАРАЛЬНАСЦІ (L) ЦЯЖКАРАСТВАРАЛЬНЫХ РЭЧЫВАЎ ПРЫ 25 °C

Крышталічная фаза	s г/100 г H_2O	L	Крышталічная фаза	s г/100 г H_2O	L
$AgBr$	$1{,}9 \cdot 10^{-5}$	$1{,}1 \cdot 10^{-12}$	MnS	$4{,}8 \cdot 10^{-7}$	$3{,}0 \cdot 10^{-15}$
$AgCl$	$1{,}8 \cdot 10^{-4}$	$1{,}56 \cdot 10^{-10}$	$Mn(OH)_2$	$2{,}1 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-14}$
AgI	$2{,}3 \cdot 10^{-7}$	$9{,}7 \cdot 10^{-17}$	$Ni(OH)_2$	$3{,}0 \cdot 10^{-3}$	$1{,}3 \cdot 10^{-16}$
$AgCN$	$1{,}1 \cdot 10^{-6}$	$7{,}5 \cdot 10^{-15}$	$NiCO_3$	$4{,}3 \cdot 10^{-3}$	$1{,}3 \cdot 10^{-7}$
Ag_2CrO_4	$3{,}3 \cdot 10^{-3}$	$4{,}10 \cdot 10^{-12}$			
Ag_3AsO_4	$1{,}2 \cdot 10^{-4}$	$1{,}1 \cdot 10^{-21}$	NiS	$1{,}3 \cdot 10^{-13}$	$2 \cdot 10^{-28}$
Ag_2CO_3	$3{,}2 \cdot 10^{-3}$	$6{,}15 \cdot 10^{-12}$	$MgCO_3$	0,12	$2 \cdot 10^{-4}$
$AgIO_3$	$5{,}3 \cdot 10^{-3}$	$3{,}49 \cdot 10^{-8}$	$Mg(OH)_2$	$6{,}8 \cdot 10^{-6}$	$5{,}5 \cdot 10^{-12}$
Ag_2S	$2{,}8 \cdot 10^{-16}$	$5{,}7 \cdot 10^{-51}$	$Mg_3(PO_4)_2$	$2{,}6 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-13}$
Ag_2SO_4	0,84	$7{,}7 \cdot 10^{-5}$	$PbBr_2$	0,5	$9{,}2 \cdot 10^{-6}$
Ag_3PO_4	$1{,}5 \cdot 10^{-21}$	$1{,}46 \cdot 10^{-21}$	$PbCl_2$	0,5	$2{,}12 \cdot 10^{-5}$
$BaCrO_4$	$3{,}9 \cdot 10^{-4}$	$2{,}4 \cdot 10^{-10}$	PbI_2	$6{,}2 \cdot 10^{-2}$	$9{,}8 \cdot 10^{-9}$
$BaSO_4$	$2{,}4 \cdot 10^{-4}$	$1{,}08 \cdot 10^{-10}$	$Pb(OH)_2$	$1{,}5 \cdot 10^{-4}$	$1{,}0 \cdot 10^{-15}$
$BaCO_3$	$1{,}8 \cdot 10^{-3}$	$8{,}1 \cdot 10^{-9}$	$PbSO_4$	$3{,}8 \cdot 10^{-8}$	$1{,}6 \cdot 10^{-8}$
$CaCO_3$	$9{,}8 \cdot 10^{-4}$	$9{,}3 \cdot 10^{-9}$	$PbCrO_4$	$4{,}3 \cdot 10^{-6}$	$1{,}8 \cdot 10^{-14}$
$CaSO_4$	0,1	$6{,}1 \cdot 10^{-5}$	$Sn(OH)_2$	$3{,}3 \cdot 10^{-8}$	$5{,}0 \cdot 10^{-26}$
CdS	$1{,}6 \cdot 10^{-12}$	$1{,}2 \cdot 10^{-28}$	$SrCO_3$	$6{,}0 \cdot 10^{-4}$	$1{,}6 \cdot 10^{-9}$
$Cd(OH)_2$	$2{,}6 \cdot 10^{-4}$	$2{,}3 \cdot 10^{-14}$	$SrSO_4$	$1{,}1 \cdot 10^{-2}$	$3{,}5 \cdot 10^{-7}$
$Co(OH)_2$	$6{,}8 \cdot 10^{-6}$	$1{,}6 \cdot 10^{-18}$	$TlBr$	$5{,}6 \cdot 10^{-2}$	$3{,}9 \cdot 10^{-6}$
$Cr(OH)_3$	$1{,}3 \cdot 10^{-7}$	$6{,}7 \cdot 10^{-31}$	$TlCl$	0,3	$1{,}9 \cdot 10^{-4}$

Крышталічная фаза	s г/100 г H_2O	L	Крышталічная фаза	s г/100 г H_2O	L
CuS	$1{,}9 \cdot 10^{-18}$	$4{,}0 \cdot 10^{-38}$	TlI	$8{,}4 \cdot 10^{-3}$	$6{,}3 \cdot 10^{-8}$
$Fe(OH)_2$	$6{,}2 \cdot 10^{-5}$	$1{,}65 \cdot 10^{-15}$	$Th(OH)_4$	$9{,}3 \cdot 10^{-9}$	10^{-50}
FeS	$2{,}8 \cdot 10^{-9}$	10^{-19}	$Zn(OH)_2$	$1{,}4 \cdot 10^{-5}$	$1{,}3 \cdot 10^{-17}$
Hg_2Cl_2	$4{,}5 \cdot 10^{-5}$	$3{,}5 \cdot 10^{-18}$	ZnS	$8{,}4 \cdot 10^{-13}$	$7{,}4 \cdot 10^{-27}$
Hg_2SO_4	$3{,}9 \cdot 10^{-2}$	$6{,}2 \cdot 10^{-7}$	$ZnCO_3$	10^{-4}	$6 \cdot 10^{-11}$

XIV. КІНЕТЫЧНЫЯ КАНСТАНТЫ ГАМАГЕННЫХ РЭАКЦЫЙ У ГАЗАХ (k — КАНСТАНТА СКОРАСЦІ РЭАКЦЫІ, E — ЭНЕРГІЯ АКТЫВАЦЫІ, A — ПЕРАДЭКСПАНЕНЦЫЯЛЬНЫ МНОЖНІК ВА ЎРАЎНЕННІ $k = Ae^{-E/RT}$)

Рэакцыя	A, $с^{-1}$	E, кДж/моль
Першы парадак		
Рэакцыі паміж малекуламі		
А. Раскладанне		
$C_2H_5Br \rightarrow C_2H_4 + HBr$	$7{,}2 \cdot 10^{12}$	218,0
$C_2H_5Cl \rightarrow C_2H_4 + HCl$	$4 \cdot 10^{4}$	247,5
$CH_3CHCl_2 \rightarrow CH_2 = CHCl + HCl$	$1{,}3 \cdot 10^{12}$	207,8
$CCl_3CH_3 \rightarrow CCl_2 = CH_2 + HCl$	$3{,}2 \cdot 10^{12}$	201,0
$CH_3COOC_2H_5 \rightarrow CH_3COOH + C_2H_4$	$3{,}2 \cdot 10^{12}$	200,5
цыкла-$(CH_3CHO)_3 \rightarrow 3CH_3CHO$	$1{,}3 \cdot 10^{15}$	185,5
$N_2O_5 \rightarrow N_2O_4 + {}^1/_2O_2$	$4{,}6 \cdot 10^{13}$	103,5
$N_2O_4 \rightarrow 2NO_2$	10^{16}	54,4
Б. Ізамерызацыя		
транс-Дыхлорэтылен → цыс	$4{,}9 \cdot 10^{12}$	175,8
Цыклапрапан → прапілен	$1{,}5 \cdot 10^{15}$	272,8
Вінілалілавы эфір → алілацэтальдэгід	$5 \cdot 10^{11}$	128,3
Рэакцыі з удзелам атамаў і радыкалаў		
$CCl_4 \rightarrow CCl_3 + Cl$		356,2
$CH_3Cl \rightarrow CH_3 + Cl$	$2 \cdot 10^{13}$	356,2
$C_2H_6 \rightarrow 2CH_3$		354,0
$C_2H_5Br \rightarrow C_2H_5 + Br$		225,2
$C_2H_5I \rightarrow C_2H_5 + I$		216,0
Рэакцыі паміж малекуламі		
$CH_3CH = CHCH_3 + HBr \rightarrow$ $\rightarrow CH_3CH_2CHBrCH_3$	$1{,}6 \cdot 10^{10}$	94,2
$H_2 + C_2H_4 \rightarrow C_2H_6$	$4 \cdot 10^{13}$	180,5
$H_2 + I_2 \rightarrow 2HI$	$1{,}6 \cdot 10^{14}$	165,5
$HI + CH_3I \rightarrow CH_4 + I_2$	$2 \cdot 10^{14}$	140,0
$2HI \rightarrow H_2 + I_2$	$9{,}2 \cdot 10^{13}$	186,4
$2NO_2 \rightarrow 2NO + O_2$	$9{,}4 \cdot 10^{12}$	112,6

Другі парадак

Рэакцыі з удзелам атамаў і радыкалаў

Рэакцыя	A, $см^3 \cdot моль^{-1} \cdot с^{-1}$	E, кДж/моль
$Br + CH_4 \rightarrow HBr + CH_3$	$5 \cdot 10^{13}$	76,6
$Br + C_2H_6 \rightarrow HBr + C_2H_5$	—	58,2
$Br + H_2 \rightarrow HBr + H$	$6{,}9 \cdot 10^{13}$	74,2
$Cl + CH_4 \rightarrow HCl + CH_3$	$2{,}5 \cdot 10^{13}$	16,3
$Cl + C_2H_6 \rightarrow HCl + C_2H_5$	$1{,}3 \cdot 10^{14}$	4,2
$Cl + H_2 \rightarrow HCl + H$	$9{,}5 \cdot 10^{13}$	23,0
$H + CH_4 \rightarrow H_2 + CH_3$	$3{,}2 \cdot 10^{10}$	27,6
$H + C_2H_2 \rightarrow C_2H_3$	$2 \cdot 10^{11}$	75,4
$H + C_2H_4 \rightarrow C_2H_5$	$3{,}2 \cdot 10^{13}$	17,2
$H + C_2H_6 \rightarrow H_2 + C_2H_5$	$3{,}2 \cdot 10^{12}$	28,5
$H + CCl_4 \rightarrow HCl + CCl_3$	—	14,6
$H + C_2H_5Cl \rightarrow HCl + C_2H_5$	—	33,5
$H + HBr \rightarrow H_2 + Br$	$1{,}3 \cdot 10^{13}$	4,6
$Na + CH_3Cl \rightarrow NaCl + CH_3$	—	42,7
$NO + Cl_2 \rightarrow NOCl + Cl$	$4 \cdot 10^{12}$	85,0
$OH + H_2 \rightarrow H_2O + H$	$1{,}4 \cdot 10^{14}$	41,8
$OH + CO \rightarrow CO_2 + H$	$1{,}3 \cdot 10^{13}$	29,3
$OH + CH_4 \rightarrow H_2O + CH_3$	—	36,2
$OH + C_2H_6 \rightarrow H_2O + C_2H_5$	—	23,0

Трэці парадак

Рэакцыя	A, $см^6 \cdot моль^{-2} \cdot с^{-1}$	E, кДж/моль
$2NO + Br_2 \rightarrow 2NOBr$	$2{,}7 \cdot 10^{10}$	5,44
$2NO + Cl_2 \rightarrow 2NOCl$	$4{,}6 \cdot 10^{9}$	15,5
$2NO + O_2 \rightarrow 2NO_2$	$1{,}0 \cdot 10^{9}$	−4,7

XV. КІНЕТЫЧНЫЯ КАНСТАНТЫ РЭАКЦЫЙ У РАСТВОРАХ (ДРУГІ ПАРАДАК)

Рэакцыя	Растваральнік	A, $см^3 \cdot моль^{-1} \cdot с^{-1}$	E, кДж/моль
$CH_3COOC_2H_5 + OH^- \rightarrow CH_3COO^- + C_2H_5OH$	H_2O	$1{,}4 \cdot 10^{10}$	46,9
$CH_3COOC_3H_7 + OH^- \rightarrow CH_3COO^- + C_3H_7OH$	Тое ж	$1{,}9 \cdot 10^{10}$	47,3
$CH_3COOC_4H_9 + OH^- \rightarrow CH_3COO^- + C_4H_9OH$	»	$2{,}1 \cdot 10^{10}$	47,7
$CH_2ICOOH + OH^- \rightarrow CH_2OHCOOH + I^-$	»	$6{,}3 \cdot 10^{14}$	98,0
$C_2H_5Br + OH^- \rightarrow C_2H_5OH + Br^-$	C_2H_5OH	$4{,}3 \cdot 10^{14}$	89,6

Рэакцыя	Растваральнік	A, $см^3 \cdot моль^{-1} \cdot с^{-1}$	E, кДж/моль
$CH_2ICOOH + Cl^- \rightarrow CH_2ClCOOH + I^-$	H_2O	$7,9 \cdot 10^{14}$	95,8
$CH_2ClCOOH + I^- \rightarrow CH_2ICOOH + Cl^-$	Тое ж	$1,3 \cdot 10^{13}$	82,9
$CH_3Br + I^- \rightarrow CH_3I + Br^-$	»	$1,7 \cdot 10^{13}$	76,6
$CH_3Br + I^- \rightarrow CH_3I + Br^-$	CH_3OH	$2,3 \cdot 10^{13}$	76,2
$C_6H_5COCH_2Cl + I^- \rightarrow C_6H_5COCH_2I + Cl^-$	CH_3COCH_3	$1,0 \cdot 10^{15}$	93,0
$CH_3I + C_2H_5O^- \rightarrow CH_3OC_2H_5 + I^-$	C_2H_5OH	$2,4 \cdot 10^{14}$	81,6
$C_2H_5I + C_2H_5O^- \rightarrow C_2H_5OC_2H_5 + I^-$	Тое ж	$1,5 \cdot 10^{14}$	86,6
$C_6H_5CH_2I + C_2H_5O^- \rightarrow C_6H_5CH_2OC_2H_5 + I^-$	»	$1,5 \cdot 10^{13}$	83,3
n-$C_3H_7I + C_2H_5O^- \rightarrow C_3H_7OC_2H_5 + I^-$	»	$3,5 \cdot 10^{14}$	94,2
$C_2H_5ONa + C_2H_5I \rightarrow C_2H_5OC_2H_5 + NaI$	»	$1,5 \cdot 10^{14}$	86,2
$C_6H_5N(CH_3)_2 + CH_3I \rightarrow [C_6H_5(CH_3)_3N]^+ + I^-$	CH_2Cl_4	$2,2 \cdot 10^{7}$	49,0
$(C_2H_5)_3N + C_2H_5Br \rightarrow [(C_2H_5)_4N]^+ + Br^-$	C_6H_6	$2,8 \cdot 10^{2}$	46,9
$(C_2H_5)_3N + C_2H_5Br \rightarrow [(C_2H_5)_4N]^+ + Br^-$	CH_3COCH_3	$8,5 \cdot 10^{3}$	49,0
$C_6H_5(CH_3)_2N + C_2H_5I \rightarrow (C_6H_5(CH_3)_2C_2H_5N)^+ + I^-$	CH_3COCH_3	$2,7 \cdot 10^{4}$	57,4
$C_6H_5(CH_3)_2N + CH_3I \rightarrow [C_6H_5(CH_3)_3N]^+ + I^-$	$C_6H_5NO_2$	$2,6 \cdot 10^{4}$	54,4
$C_6H_5(CH_3)_2N + CH_3I \rightarrow [C_6H_5(CH_3)_3N]^+ + I^-$	$C_2H_2Cl_2$	$2,1 \cdot 10^{4}$	49,0
$C_6H_5(CH_3)_2N + CH_3I \rightarrow [C_6H_5(CH_3)_3N]^+ + I^-$	$C_6H_5CH_2OH$	$7,0 \cdot 10^{6}$	60,2
$CO_2 + OH^- \rightarrow HCO_3^-$	H_2O	$1,5 \cdot 10^{13}$	38,2

XVI. ІОННЫЯ РАДЫУСЫ АТАМАЎ, ВЫЛІЧАНЫЯ З МІЖАТАМНЫХ АДЛЕГЛАСЦЕЙ ($\cdot 10^{10}$ м)

Перыяд	Група элементаў I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII		
1	H 1 +1 0,00									
2	Li 3 +1 0,68	Be 4 +2 0,35	5 B +3 0,23	6 C +4 0,16	7 N +5 0,13 +3 0,16	8 O +6 0,09 −2 1,32	9 F +7 0,07 −1 1,33			
3	Na 11 +1 0,97	Mg 12 +2 0,66	13 Al +3 0,51	14 Si +4 0,42	15 P +5 0,35 +3 0,44	16 S +6 0,30 +4 0,37 −2 1,74	17 Cl +7 0,27 +5 0,34 −1 1,81			
4	K 19 +1 1,33	Ca 20 +2 0,99	Sc 21 +3 0,81	Ti 22 +4 0,68	V 23 +5 0,59	Cr 24 +6 0,52 +3 0,63	Mn 25 +7 0,46 +4 0,60 +2 0,80	Fe 26 +3 0,64 +2 0,74	Co 27 +3 0,63 +2 0,72	Ni 28 +2 0,69
	29 Cu +2 0,72 +1 0,96	30 Zn +2 0,83	31 Ga +3 0,62	32 Ge +4 0,44 +2 0,73	33 As +5 0,46 +3 0,58	34 Se +6 0,42 +4 0,50 −2 1,91	35 Br +5 0,47 −1 1,96			

5	Rb 37 +1 1,47	Sr 38 +2 1,12	Y 39 +3 1,06	Zr 40 +4 0,87	Nb 41 +5 0,69	Mo 42 +6 0,62	Tc 43 +7 0,56	Ru 44 +4 0,67	Rh 45 +3 0,68	Pd 46 +2 0,80
	47 Ag +1 1,26	48 Cd +2 0,97	49 In +3 0,81	50 Sn +4 0,71 +2 0,93	51 Sb +5 0,62 +3 0,76	52 Te +6 0,56 +4 0,70 −2 2,11	53 I +7 0,50 +5 0,62 −1 2,20			
6	Cs 55 +1 1,67	Ba 56 +2 1,34	La 57 +3 1,14	Hf 72 +4 0,78	Ta 73 +5 0,68	W 74 +6 0,62	Re 75 +7 0,56	Os 76 +6 0,69	Ir 77 +4 0,66	Pt 78 +4 0,65 +2 0,80
	79 Au +3 0,85	80 Hg +2 1,10	81 Tl +3 0,95 +1 1,47	82 Pb +4 0,84 +2 1,20	83 Bi +5 0,74 +3 0,96	84 Po +6 0,67	85 +7 0,62			
7	Fr 87 +1 1,80	Ra 88 +2 1,43	Ac 89 +3 1,18	(Th) 90 +4 1,02	(Pa) 91 +4 0,65	(U) 92 +6 0,80				

XVII. ТЭАРЭТЫЧНА РАЗЛІЧАНЫЯ І. ВАБЕРАМ І Д. КРОМЕРАМ ІОННЫЯ І АТАМНЫЯ РАДЫУСЫ ($\cdot 10^{10}$ м)

Перыяд	Група элементаў									
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII		
1	H 1 0 0,529 +1 0,00									
2	Li 3 0 1,586 +1 0,189	Be 4 0 1,040 +2 0,139	5 B 0 0,776 +3 0,11	6 C 0 0,596 +4 0,09	7 N 0 0,488 +5 0,08	8 O 0 0,414 −2 0,46	9 F 0 0,360 −1 0,369			
3	Na 11 0 1,713 +1 0,278	Mg 12 0 1,279 +2 0,246	13 Al 0 1,312 +3 0,221	14 Si 0 1,068 +4 0,20	15 P 0 0,919 +5 0,18	16 S 0 0,810 −2 0,83	17 Cl 0 0,725 −1 0,742			
4	K 19 0 2,162 +1 0,592	Ca 20 0 1,690 +2 0,538	Sc 21 0 1,570 +3 0,493	Ti 22 0 1,477 +4 0,456	V 23 0 1,401 +3 0,430 +5 0,424	Cr 24 0 1,453 +2 0,414 +3 0,401	Mn 25 0 1,278 +2 0,388 +4 0,365	Fe 26 0 1,227 +2 0,364 +3 0,355	Co 27 0 1,181 +2 0,343 +3 0,336	Ni 28 0 1,139 +2 0,325 +3 0,319
	29 Cu 0 1,191 +1 0,312 +2 0,308	30 Zn 0 1,065 +2 0,293	31 Ga 0 1,254 +3 0,276	32 Ge 0 1,090 +4 0,26	33 As 0 0,982 +3 0,826 +5 0,247	34 Se 0 0,918 −2 0,92	35 Br 0 0,851 −1 0,869			

5	Rb 37 0 2,287 +1 0,734	Sr 38 0 1,836 +2 0,683	Y 39 0 1,693 +3 0,640	Zr 40 0 1,593 +4 0,603	Nb 41 0 1,589 +3 0,703 +5 0,550	Mo 42 0 1,520 +3 0,661 +6 0,542	Tc 43 0 1,391	Ru 44 0 1,410 +3 0,598 +4 0,582	Ph 45 0 1,364 +3 0,570 +4 0,560	Pd 46 0 0,567 +2 0,553 +4 0,536
	47 Ag 0 1,286 +1 0,536 +2 0,529	48 Cd 0 1,184 +2 0,507	49 In 0 1,382 +3 0,481	50 Sn 0 1,240 +2 0,997 +4 0,458	51 Sb 0 1,140 +3 0,931 +5 0,438	52 Te 0 1,11 −2 1,12	53 I 0 1,044 −1 1,065			
6	Cs 55 0 2,518 +1 0,921	Ba 56 0 2,060 +2 0,866	La 57 0 1,915 +3 0,819	Hf 72 0 1,476 +4 0,610	Ta 73 0 1,413 +5 0,589	W 74 0 1,360 +6 0,570	Re 75 0 1,310 +2 0,73	Os 76 0 1,266 +4 0,655	Ir 77 0 1,227 +4 0,649	Pt 78 0 1,221 +4 0,628
	79 Au 0 1,187 +1 0,633 +3 0,600	80 Hg 0 1,126 +1 1,099 +2 0,605	81 Tl 0 1,319 +1 1,049 +3 0,580	82 Pb 0 1,215 +2 0,986 +4 0,558	83 Bi 0 1,130 +3 0,933	84 Po 0 1,212	85 At 0 1,146			
7	Fr 87 0 2,447	Ra 88 0 2,042	Ac 89 0 1,895	Th 90 0 1,788 +4 0,880	Pa 91 0 1,804	U 92 0 1,775 +4 0,843 +6 0,811				

XVIII. ЭНЕРГІЯ (ПАТЭНЦЫЯЛ) ІАНІЗАЦЫІ ДЛЯ РОЗНЫХ СТУПЕНЕЙ ІАНІЗАЦЫІ

Парадкавы нумар	Элемент	I		II		III		IV	
		$I\cdot10^{-5}$, Дж/моль	I, эВ	$I\cdot10^{-5}$, Дж/моль	I, эВ	$I\cdot10^{-5}$, Дж/моль	I, эВ	$I\cdot10^{-5}$, Дж/моль	I, эВ
1	H	13,12	13,59	—	—	—	—	—	—
2	He	23,72	24,58	52,2	54,1	—	—	—	—
3	Li	5,21	5,39	73,0	75,7	117,5	121,8	—	—
4	Be	8,99	9,32	17,6	18,2	148,5	153,9	209,0	216,6
5	B	8,01	8,30	24,2	25,1	36,6	37,9	250,2	259,3
6	C	10,87	11,26	23,9	24,8	46,2	47,9	62,2	64,5
7	N	14,02	14,53	28,6	29,6	45,7	47,4	74,7	77,4
8	O	13,13	13,61	34,0	35,2	53,0	54,9	74,7	77,4
9	F	16,81	17,42	33,7	34,9	60,5	62,7	84,2	87,3
10	Ne	20,81	21,56	39,5	40,9	61,7	63,9	93,0	96,4
11	Na	4,96	6,14	45,6	47,3	69,2	71,7	95,4	198,9
12	Mg	7,37	7,64	14,5	15,0	77,4	80,2	105,5	109,3
13	Al	5,77	5,98	18,1	18,8	27,5	28,5	115,8	120,0
17	Cl	12,55	13,01	22,9	23,7	38,5	39,9	51,6	53,5
18	Ar	15,21	15,76	26,5	27,5	39,3	40,7	(59)	(61)
19	K	4,19	4,31	30,6	31,7	43,9	45,5	58,5	60,6
20	Ca	5,90	6,11	11,5	11,9	49,2	51,0	65	67
21	Sc	6,31	6,54	12,4	12,8	23,9	24,8	71,0	73,6
35	Br	11,43	11,84	18,5	19,2	34,4	35,6	48,4	50,2
36	Kr	13,5	14,0	23,6	24,5	35,5	36,8	(50)	(52)
37	Rb	4,03	4,18	26,3	27,3	38,3	39,7	(51)	(53)
38	Sr	5,49	5,69	10,6	11,0	(41)	(43)	55,0	57,0
39	Y	6,16	6,38	11,9	12,3	19,7	20,4	(60)	(62)
53	I	10,08	10,45	18,3	19,0	(30)	(31)	(40)	(42)
54	Xe	11,71	12,13	20,5	21,2	31,0	32,1	(43)	(45)
55	Cs	3,75	3,89	22,6	23,4	(33)	(34)	(44)	(46)
56	Ba	5,03	5,21	9,6	10,0	(36)	(37)	(47)	(49)
57	La	5,41	5,61	11,0	11,4	18,4	19,1	(50)	(52)
86	Rn	10,37	10,75	(19)	(20)	(29)	(30)	(42)	(44)

XIX. РОДНАСЦЬ АТАМАЎ ДА ЭЛЕКТРОНА I_0

Парадкавы нумар	Элемент	$I_0\cdot10^{-5}$, Дж/моль	I_0, эВ	Парадкавы нумар	Элемент	$I_0\cdot10^{-5}$, Дж/моль	I_0, эВ
1	H	—0,721	—0,747	9	F	—3,45	—3,53
2	He	—0,18	—0,19	10	Ne	0,55	0,57
3	Li	—0,79	—0,82	11	Na	—0,45	—0,47
4	Be	—0,18	0,19	12	Mg	0,31	0,32
5	B	—0,32	—0,33	13	Al	—0,50	—0,52
6	C	—1,08	—1,12	17	Cl	—3,63	—3,76
7	N	—0,048	—0,05	19	K	—0,79	—0,82
8	O	—1,42	—1,47	35	Br	—3,42	—3,54
				53	I	—3,17	—3,29

XX. БУДОВА ШМАТАТАМНЫХ МАЛЕКУЛ У ГАЗАПАДОБНЫМ СТАНЕ

Малекула	Форма	Між'ядзерная адлегласць $r \cdot 10^{10}$, м
CO_2	Лінейная сіметрычная O=C=O	1,13
CS_2	Лінейная сіметрычная S=C—S	1,54
N_2O	Лінейная несіметрычная $\overset{-}{N}=\overset{+}{N}=O$	$\overset{+}{N}=0$, 1,22 $\overset{-}{N}=\overset{+}{N}$, 1,10
NO_2	Выгнутая $\overset{+}{N}$ (O═N═O^-) ∠ONO 140°	1,18
H_2O	Выгнутая O (H—O—H) ∠HOH 105°3′	O—H 0,97 H—H 1,53
H_2S	Выгнутая S (H═S═H) ∠HSH 92°20′	S—H 1,35
SO_2	Выгнутая S (O═S═O) ∠OSO 124°	S=O 1,45
NH_3	Сіметрычная піраміда	H—N 1,01 H—H 1,61 Вышыня піраміды $h=0,3$
PCl_3	Сіметрычная піраміда	Cl—Cl 3,1 P—Cl 2,0
CCl_4	Правільны тэтраэдр Cl, Cl, C, Cl, Cl ∠пры C 109°28′	C—Cl 1,76 C—Cl 2,99
CH_4	Правільны тэтраэдр H, H, C, H, H ∠пры C 109°28′	C—H 1,09

Малекула	Форма	Між'ядзерная адлегласць $r \cdot 10^{10}$, м
C_2H_4	Плоская H₍ ₎H ⟶ $H_2C{=}CH_2$ $\angle HCH \sim 114°55'$	C—H 1,071 C—C 1,353
C_2H_2	Лінейная сіметрычная H—C≡C—H	C—H 1,06 C≡C 1,20
CH_3Cl	Тэтраэдр H_3—C—Cl	C—H 1,1 C—C 1,77
$CHCl_3$	Тэтраэдр Cl_3—C—H ∠ClCCl 112°	C—H 1,10 C—Cl 1,80 Cl—Cl 2,93

XXI. ЭНЕРГІЯ СУВЯЗІ, кДж/моль

Сярэдняя энергія сувязі E_0 (тэрмахімічная энергія сувязі) — велічыня, якая прыпісваецца кожнай сувязі, таму сума энергій усіх сувязей роўная цеплаце атамізацыі газападобнай малекулы пры 0 K у асноўным стане. Даўжыня сувязі r_0 — сярэдняя між'ядзерная адлегласць пры 0 K у асноўным стане. У тэрмахімічных разліках можна ўзяць $E_0 \approx E_{298}$.

Сувязь	Злучэнне або група	$r_0 \cdot 10^{10}$, м	E_{298} (па Полінгу—Сыркіну)	E_0 (па Котрэлу)	E_0 (па Мельвін — Х'юзу)
	Шмататамныя малекулы				
C—C	Парафіны (алканы)	1,54	262,30	277,0	331,8
C=C	Алефіны (алкены)	1,34	423,25	472,4	587,8
C≡C	Ацэтыленавыя (алкіны)	1,20	759,40	628,8	823,1
C⩦C	Бензольнае кольца	1,398	—	—	487,1
C—C	Альдэгіды і кетоны	1,516	—	—	350,5
C—H	Парафіны	1,095			413,0
C—H	Алефіны	1,07	357,98	378,6	415,9
C—H	Ацэтыленавыя	1,064			402,9
C—H	Бензольнае кольца	1,084			421,2
C—Br	Галагеналкілы або галагенарылы	1,94	238	—	264,9
C—Cl	Тое ж	1,767	293	—	318,0
C—F	»	1,381	~435	—	486,6

Сувязь	Злучэнне або група	$r_0 \cdot 10^{10}$, м	E_{298} (па Полінгу—Сыркіну)	E_0 (па Котрэлу)	E_0 (па Мельвін — Х'юзу)
C—I	»	2,14	180	—	197,4
C—N	Аміны, нітрапарафіны	1,472	223,8	232,2	275,7
C=0	CO_2	1,160	711—753	732	799,1
C—0	Спірты, простыя эфіры	1,43	314	322,6	333,1
C=0	Кетоны	1,23	653	678	
C=0	Альдэгіды	1,23	628	665	705,8
C=0	Кіслоты, складаныя эфіры	~1,2	1340—1505	—	—
C—S	≡C—S—	—	226	247	—
C=S	CS_2	1,554	492,9	506	573
As—H	AsH_3	1,523	—	245,2	198,7
H—O	H_2O	0,958	460,2	462,7	458,7
H—O	Спірты	0,96	—	—	438,0
H—P	PH_3	1,42	264	322,2	—
H—S	H_2S	1,334	343	364	363,2
H—C	HCN	1,066	—	403,3	—
N—N	>N—N<	1,47	113	88	—
N—H	NH_3, аміны	1,008	348,5	352,7	385,0
N=O	NO_2	~1,4	—	452	464,8
N=O	Нітрапарафіны	1,22	452	527	434,6
O—O	H_2O_2	1,48	146	146	139,3
O—O	Пераксіды	—	—	188	—
O—Cl	Cl_2O	1,70	206	205	204,6
O—F	F_2O	1,42	—	189,5	188
S=O	SO_2	1,432	—	535	526,8
S=O	SO_3	1,43	385,8	473	472,9
Si—Cl	$SiCl_4$	2,02	—	364	—
Si—H	SiH_4	1,456	—	318	—
Si=O	SiO_2	~1,5	—	489	435

Двухатамныя малекулы

Сувязь	Злучэнне або група	$r_0 \cdot 10^{10}$, м	E_{298} (па Полінгу—Сыркіну)	E_0 (па Котрэлу)	E_0 (па Мельвін — Х'юзу)
C≡O	CO	1,131	884,9	937	1070
K—Br	KBr	2,94	—	379,0	—
K—Cl	KCl	2,79	—	423,4	—
Na—Br	NaBr	2,64	366,9	366,1	—
Na—Cl	NaCl	2,51	407,9	410,3	—

XXII. ЭНЕРГІЯ U_{298} КРЫШТАЛІЧНЫХ РАШОТАК, кДж/моль

Элемент	F	Cl	Br	I	O	S	OH^-	H^-
Li	1028	848	803	752	—	—	858	920
Na	916	782	744	698	—	—	882	807
K	812	711	678	644	—	—	790	690
Rb	778	686	656	623	—	—	766	678
Cs	732	644	623	590	—	—	720	652
NH_4	816	640	615	577	—	—	—	—
Cu	—	866	828	786	2708	2578	—	—
Ag	941	890	874	866	—	—	—	—
	F_2	Cl_2	Br_2	I_2	O	S		
Mg	2880	2490	2413	2313	3930	3252	—	—
Ca	2580	2198	2124	2038	3520	3020	—	—
Sr	2428	2109	2043	1953	3315	2870	—	—
Ba	2290	1958	1936	1840	3125	2743	—	—
Cu	—	2760	—	—	4140	3720	—	—
Zn	—	2685	2650	2592	4060	3620	—	—
Cd	2770	2500	2480	2355	3820	3352	—	—
Hg	—	2610	2610	2635	3930	3520	—	—
Pb	2470	2234	2210	2080	3610	3060	—	—
Mn	—	2462	—	—	3850	3518	—	—

XXIII. КАЭФІЦЫЕНТЫ АКТЫЎНАСЦІ РЭАЛЬНЫХ ГАЗАЎ

$\pi = \frac{p}{p_{кр}}$	$\tau = T/T_{кр}$														
	1,0	1,1	1,2	1,3	1,4	1,5	1,6	1,7	1,8	2,0	2,2	2,4	2,7	3,0	3,5
0	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
1	0,612	0,735	0,814	0,870	0,906	0,926	0,948	0,956	0,964	0,976	0,990	1,000	1,006	1,010	1,014
2	0,385	0,560	0,668	0,760	0,824	0,822	0,898	0,914	0,930	0,956	0,980	1,000	1,012	1,020	1,028
3	0,288	0,435	0,560	0,668	0,748	0,806	0,854	0,880	0,902	0,940	0,974	1,000	1,020	1,032	1,046
4	0,248	0,370	0,494	0,602	0,690	0,764	0,824	0,858	0,882	0,930	0,972	1,000	1,030	1,048	1,062
5	0,226	0,338	0,464	0,566	0,654	0,736	0,802	0,842	0,866	0,922	0,972	1,008	1,042	1,062	1,080
6	0,210	0,318	0,442	0,544	0,634	0,720	0,788	0,834	0,860	0,920	0,978	1,014	1,052	1,074	1,098
7	0,202	0,310	0,430	0,532	0,626	0,710	0,780	0,832	0,860	0,926	0,988	1,026	1,068	1,092	1,112
8	0,200	0,308	0,428	0,528	0,624	0,712	0,784	0,834	0,968	0,934	1,000	1,040	1,086	1,110	1,136
9	0,200	0,310	0,430	0,532	0,630	0,720	0,792	0,840	0,878	0,948	1,014	1,058	1,106	1,130	1,158
10	0,202	0,312	0,434	0,542	0,640	0,730	0,806	0,852	0,890	0,964	1,034	1,076	1,128	1,153	1,180
11			0,460	0,552	0,654	0,746	0,810	0,866	0,908	0,982	1,054	1,100	1,152	1,174	1,204
12			0,474	0,566	0,668	0,760	0,834	0,884	0,928	1,008	1,078	1,126	1,174	1,198	1,226
13			0,490	0,582	0,686	0,778	0,852	0,906	0,952	1,014	1,106	1,152	1,202	1,222	1,250
14			0,510	0,598	0,706	0,798	0,854	0,930	0,978	1,066	1,134	1,180	1,228	1,248	1,280
15			0,532	0,620	0,728	0,826	0,902	0,958	1,006	1,100	1,166	1,214	1,256	1,280	1,310
16			0,545	0,646	0,758	0,854	0,934	0,996	1,036	1,114	1,198	1,240	1,290	1,310	1,340
17			0,565	0,672	0,786	0,890	0,570	1,026	1,072	1,172	1,230	1,274	1,132	1,342	1,368
18			0,578	0,706	0,824	0,930	1,006	1,066	1,110	1,208	1,270	1,310	1,354	1,374	1,402
19			0,604	0,738	0,860	0,970	1,050	1,106	1,150	1,248	1,308	1,348	1,392	1,414	1,434
20			0,628	0,768	0,894	1,006	1,088	1,142	1,180	1,288	1,340	1,386	1,432	1,442	1,468
21										1,328	1,406	1,418	1,472	1,476	1,504
22										1,366	1,426	1,466	1,514	1,522	1,534

$\pi = \frac{p}{p_{кр}}$	$\tau = T/T_{кр}$														
	5	6	7	8	9	10	12	14	16	18	20	22	25	30	35
0	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
5	1,076	1,071	1,063	1,056	1,057	1,048	1,043	1,038	1,036	1,030	1,028	1,024	1,019	1,015	1,012
10	1,167	1,152	1,135	1,120	1,117	1,102	1,088	1,072	1,070	1,061	1,052	1,048	1,039	1,031	1,028
15	1,274	1,244	1,214	1,194	1,181	1,160	1,136	1,110	1,108	1,089	1,080	1,072	1,058	1,045	1,042
20	1,402	1,346	1,302	1,274	1,248	1,210	1,182	1,152	1,148	1,127	1,110	1,100	1,082	1,060	1,054
25	1,540	1,450	1,398	1,356	1,318	1,284	1,234	1,192	1,188	1,158	1,142	1,128	1,106	1,084	1,070
30	1,686	1,570	1,502	1,444	1,392	1,352	1,292	1,234	1,228	1,192	1,176	1,156	1,130	1,106	1,086
35	1,868	1,708	1,612	1,534	1,470	1,424	1,350	1,286	1,270	1,228	1,208	1,184	1,160	1,126	1,104
40	2,028	1,854	1,728	1,630	1,554	1,492	1,410	1,328	1,312	1,266	1,240	1,212	1,178	1,146	1,118
45	2,228	2,018	1,850	1,736	1,644	1,570	1,470	1,380	1,354	1,306	1,274	1,242	1,202	1,168	1,134
50	2,450	2,190	1,986	1,850	1,740	1,654	1,534	1,432	1,400	1,346	1,308	1,272	1,228	1,188	1,152
55	2,694	2,372	2,126	1,968	1,844	1,740	1,598	1,486	1,448	1,388	1,342	1,302	1,252	1,208	1,168
60	2,966	2,570	2,274	2,098	1,952	1,828	1,664	1,546	1,500	1,432	1,380	1,334	1,278	1,230	1,182
65								1,602	1,552	1,476	1,416	1,368	1,306	1,252	1,196
70								1,662	1,608	1,526	1,454	1,380	1,332	1,272	1,214
75								1,728	1,668	1,590	1,494	1,438	1,362	1,292	1,238
80								1,794	1,728	1,622	1,538	1,472	1,390	1,314	1,248
85								1,862	1,990	1,672	1,582	1,512	1,426	1,338	1,268
90								1,930	1,862	1,726	1,626	1,548	1,456	1,360	1,288
95								2,002	1,912	1,774	1,668	1,590	1,490	1,380	1,308
100								2,070	1,978	1,828	1,712	1,628	1,528	1,402	1,328

XXIV. КАЭФІЦЫЕНТЫ АКТЫЎНАСЦІ $\gamma_{\pm}$ МОЦНЫХ ЭЛЕКТРАЛІТАЎ ПРЫ 298 К

Электраліт	Канцэнтрацыя, моль/кг вады										
	0,001	0,002	0,005	0,01	0,02	0,05	0,1	0,2	0,5	1,0	2,0	3,0
$AgNO_3$	—	—	0,925	0,897	0,860	0,793	0,734	0,657	0,536	0,429	0,316	0,252
$AlCl_3$	—	—	—	—	—	0,447	0,337	0,305	0,331	0,539	—	—
$Al(ClO_3)_3$	0,78	0,72	0,62	0,53	0,45	0,35	0,30	0,27	0,26	—	—	—
$Al_2(SO_4)_3$	—	—	—	—	—	—	0,035	0,023	0,014	0,018	—	—
$BaCl_2$	0,881	0,840	0,774	0,716	0,651	0,564	0,500	0,444	0,397	0,395	—	—
$Ba(OH)_2$	—	0,853	0,773	0,712	0,627	0,526	0,443	0,370	—	—	—	—
$CaCl_2$	0,889	0,852	0,789	0,731	0,668	0,583	0,518	0,472	0,448	0,500	0,792	—
$Ca(NO_3)_2$	0,88	0,84	0,77	0,71	0,64	0,545	0,485	0,426	0,363	0,336	0,345	0,380
$CdCl_2$	0,819	0,743	0,623	0,524	0,456	0,304	0,228	0,164	0,101	0,0669	0,0441	0,0352
CdI_2	—	—	0,490	0,379	0,281	0,167	0,106	0,0685	0,0376	0,0251	0,0180	—
$CdSO_4$	0,726	0,639	0,505	0,399	0,307	0,206	0,150	0,102	0,061	0,041	0,032	0,033
$CoCl_2$	—	—	—	—	—	—	0,522	0,479	0,462	0,531	0,860	1,458
$Co(NO_3)_2$	—	—	—	—	—	—	0,518	0,471	0,445	0,490	0,726	1,182
$Cr_2(SO_4)_3$	—	—	—	—	—	—	0,0458	0,0300	0,0190	0,0208	—	—
$CsCl$	—	—	0,92	0,90	0,86	0,809	0,756	0,694	0,606	0,544	0,495	0,479
CsI	—	—	—	—	—	—	0,754	0,692	0,599	0,533	0,540	0,434
$CuCl_2$	0,888	0,849	0,783	0,723	0,659	0,577	0,508	0,455	0,411	0,417	0,466	0,520
$CuSO_4$	0,74	—	0,573	0,438	0,317	0,217	0,154	0,104	0,062	0,043	—	—
$FeCl_2$	0,89	0,86	0,80	0,75	0,70	0,62	0,52	0,47	0,45	0,51	0,79	—
HBr	0,966	—	0,930	0,906	0,879	0,838	0,805	0,782	0,789	0,871	1,183	1,693
HCl	0,965	0,952	0,928	0,904	0,875	0,830	0,796	0,767	0,757	0,809	1,009	1,316
$HClO_4$	—	—	—	—	—	—	0,803	0,778	0,769	0,823	1,055	1,448
HF	0,544	—	0,300	0,224	—	0,106	0,077	0,31	—	0,024	—	—
HNO_3	0,965	0,951	0,927	0,902	0,871	0,823	0,791	0,754	0,720	0,724	0,793	0,909
H_2SO_4	0,830	0,757	0,639	0,544	0,453	0,340	0,265	0,209	0,156	0,132	0,128	0,142
KBr	0,965	0,952	0,927	0,903	0,872	0,822	0,772	0,722	0,657	0,617	0,593	0,595

Электраліт	Канцэнтрацыя, моль/кг вады											
	0,001	0,002	0,005	0,01	0,02	0,05	0,1	0,2	0,5	1,0	2,0	3,0
KCl	0,965	0,952	0,927	0,902	0,869	0,816	0,770	0,718	0,649	0,604	0,573	0,569
$KClO_3$	0,967	0,955	0.932	0,907	0,875	0,813	0,749	0,681	0,568	—	—	—
$KClO_4$	0,965	0,951	0,924	0,895	0,857	—	—	—	—	—	—	—
KF	—	—	—	—	—	—	0,775	0,727	0,670	0,645	0,658	0,705
$K_3[Fe(CN)_6]$	—	—	—	—	—	—	0,268	0,212	0,155	0,128	—	—
$K_4[Fe(CN)_6]$	—	—	—	—	—	0,19	0,139	0,100	0,062	—	—	—
KI	0,952	—	0,928	0,903	0,772	0,820	0,778	0,733	0,676	0,645	0,637	0,652
KNO_3	0,965	0,951	0,926	0,898	0,862	0,799	0,739	0,663	0,545	0,443	0,333	0,269
KOH	—	—	—	—	—	0,824	0,798	0,760	0,732	0,756	0,888	1,081
$LaBr_3$	0,790	0,729	0,639	0,562	0,490	0,402	—	—	—	—	—	—
$LaCl_3$	0,790	0,729	0,636	0,560	0,483	0,388	0,314	0,274	0,266	0,342	0,825	—
LiCl	0,963	0,948	0,921	0,895	0,865	0,819	0,790	0,757	0,739	0,774	0,921	1,156
$LiClO_4$	—	—	—	—	—	—	0,812	0,794	0,808	0,887	1,158	1,582
$MgCl_2$	—	—	—	—	—	—	0,529	0,489	0,481	0,570	1,053	2,32
$Mg(ClO_4)_2$	—	—	—	—	—	—	0,590	0,578	0,647	0,946	2,65	9,19
$MgSO_4$	—	—	—	—	—	—	0,150	0,108	0,068	0,049	0,042	0,049
NH_4Cl	—	—	0,924	0,896	0,862	0,808	0,770	0,718	0,649	0,603	0,570	0,561
NH_4NO_3	—	—	0,925	0,897	0,860	0,799	0,740	0,677	0,582	0,504	0,419	0,368
NaBr	0,97	0,86	0,94	0,91	0,89	0,85	0,782	0,741	0,697	0,687	0,731	0,812
NaCl	0,965	0,952	0,928	0,903	0,872	0,822	0,778	0,735	0,681	0,657	0,744	0,814
$NaClO_3$	0,966	0,953	0,928	0,904	0,873	0,822	0,775	0,720	0,645	0,589	0,538	0,515
$NaClO_4$	—	—	—	—	—	—	0,775	0,729	0,668	0,629	0,609	0,611
NaF	—	—	—	—	—	—	0,765	0,710	0,632	0,573	—	—
NaH_2PO_4	—	—	—	—	—	—	0,744	0,675	0,563	0,468	0,371	0,320

NaI	—	—	—	—	—	—	0,787	0,751	0,723	0,736	0,820	0,963
$NaNO_3$	0,966	0,953	0,929	0,905	0,873	0,821	0,762	0,703	0,617	0,548	0,478	0,437
NaOH	—	—	—	0,905	0,871	0,818	0,766	0,727	0,690	0,678	0,709	0,784
Na_2SO_4	0,887	0,847	0,778	0,714	0,642	0,536	0,445	0,365	0,266	0,201	0,152	0,137
$Na_2S_2O_3$	—	—	—	—	—	—	0,457	0,382	0,292	0,234	0,198	0,199
$NiSO_4$	0,962	—	—	—	—	—	0,150	0,105	0,063	0,042	0,034	—
$Pb(NO_3)_2$	—	0,84	0,76	0,69	0,60	0,46	0,37	0,27	0,17	0,11	—	—
$SnCl_2$	0,88	0,716	0,624	0,512	0,398	0,283	0,233	—	—	—	—	—
TlCl	0,809	0,946	—	0,876	—	—	—	—	—	—	—	—
$TlClO_4$	—	—	—	—	—	—	0,730	0,652	0,527	—	—	—
$UO_2(ClO_4)_2$	—	—	—	—	—	—	0,626	0,634	0,790	1,390	5,91	30,90
$UO_2(NO_3)_2$	—	—	—	—	—	—	0,551	0,520	0,542	0,689	1,237	2,03
$ZnBr_2$	—	—	—	—	—	—	0,547	0,510	0,511	0,552	0,572	0,598
$ZnCl_2$	0,88	0,84	0,77	0,71	0,64	0,56	0,515	0,462	0,394	0,339	0,289	0,287
$ZnSO_4$	0,700	0,608	0,477	0,387	0,298	0,202	0,150	0,104	0,063	0,043	0,035	0,041
HCOONa	—	—	—	—	—	—	0,778	0,734	0,685	0,661	0,658	0,678
CH_3COOCs	—	—	—	—	—	—	0,799	0,771	0,762	0,802	0,95	1,145
CH_3COOLi	—	—	—	—	—	—	0,784	0,742	0,700	0,689	0,729	0,798
CH_3COONa	—	—	—	—	—	—	0,791	0,757	0,735	0,757	0,851	0,982
CH_3COORb	—	—	—	—	—	—	0,796	0,767	0,755	0,792	0,933	1,126
CH_3COOTl	—	—	—	—	—	—	0,750	0,686	0,589	0,515	0,444	0,405
C_2H_5COONa	—	—	—	—	—	—	0,800	0,772	0,764	0,808	0,966	1,160
C_3H_7COONa	—	—	—	—	—	—	0,800	0,774	0,782	0,868	1,083	1,278
C_4H_9COONa	—	—	—	—	—	—	0,800	0,776	0,790	0,868	1,030	1,982
$C_5H_{11}COONa$	—	—	—	—	—	—	0,803	0,779	0,794	0,858	0,763	0,612

Заканчэнне дадатку XXIV

Электраліт	Канцэнтрацыя, моль/кг вады																
	4,0	5,0	6,0	7,0	8,0	9,0	10,0	11,0	12,0	13,0	14,0	15,0	16,0	17,0	18,0	19,0	20,0
$AgNO_3$	0,21	0,181	0,159	0,142	0,129	0,118	0,109	0,102	0,096	0,090	—	—	—	—	—	—	—
$CaCl_2$	2,93	5,89	11,11	18,28	26,0	34,2	43,0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
HCl	1,762	2,38	3,22	4,37	5,90	7,94	10,44	13,51	17,25	21,8	27,3	34,1	42,4	—	—	—	—
$HClO_4$	2,08	3,11	4,76	7,44	11,83	19,11	30,9	50,1	80,8	129,5	205,0	322,0	500,0	—	—	—	—
H_2SO_4	0,170	0,208	0,257	0,317	0,386	0,467	0,559	0,643	0,742	0,830	0,967	1,093	1,234	1,387	—	—	—
KOH	1,352	1,72	2,20	2,88	3,77	4,86	6,22	8,10	10,5	13,2	15,8	19,6	24,6	—	—	—	—
LiCl	1,510	2,02	2,72	3,71	5,10	6,96	9,40	12,55	16,41	20,9	26,2	31,9	37,9	43,8	49,9	56,3	62,4
NH_4Cl	0,560	0,562	0,564	0,566	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
NH_4NO_3	0,331	0,302	0,279	0,261	0,245	0,232	0,221	0,210	0,202	0,194	0,186	0,180	0,174	0,168	0,163	0,158	0,153
$NaClO_4$	0,626	0,649	0,677	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
NaH_2PO_4	0,293	0,276	0,265	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
NaOH	0,903	1,077	1,299	1,603	2,01	2,55	3,23	4,10	5,19	6,50	8,04	9,74	11,58	13,47	15,41	17,38	19,33
$UO_2(ClO_4)_2$	160,2	750	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
$ZnBr_2$	0,664	0,774	0,930	1,149	1,439	1,809	2,26	—	3,39	—	4,63	—	5,90	—	6,92	—	7,86
$ZnCl_2$	0,307	0,354	0,417	0,499	0,607	0,737	0,898	—	1,294	—	1,73	—	2,18	—	2,63	—	3,06

XXV. СУАДНОСІНЫ ПАМІЖ МАЛЯЛЬНАСЦЮ m, СЯРЭДНЯЙ ІОННАЙ МАЛЯЛЬНАСЦЮ $m_{\pm}$, АКТЫЎНАСЦЮ a І СЯРЭДНІМ ІОННЫМ КАЭФІЦЫЕНТАМ АКТЫЎНАСЦІ $\gamma_{\pm}$ ДЛЯ РОЗНЫХ ЭЛЕКТРАЛІТАЎ

Тып валентнасці электралітаў	Прыклад	$\gamma_{\pm}$	$m_{\pm}=(\nu_1^{\nu_1}\nu_2^{\nu_2})m$	$a=(m_{\pm}\gamma_{\pm})^{\nu}$
Неэлектраліт	Сахароза	—	—	$m\gamma$
1—1; 2—2; 3—3	KCl, $ZnSO_4$, $La[Fe(CN)_6]$	$(\gamma_1\gamma_2)^{1/2}$	m	$m^2\gamma_{\pm}^2$
2—1	$CaCl_2$	$(\gamma_1\gamma_2^2)^{1/3}$	$4^{1/3}\cdot m$	$4m^3\gamma_{\pm}^3$
1—2	Na_2SO_4	$(\gamma_1^2\gamma_2)^{1/3}$	$4^{1/3}\cdot m$	$4m^3\gamma_{\pm}^3$
3—1	$LaCl_3$	$(\gamma_1\gamma_2^3)^{1/4}$	$27^{1/4}\cdot m$	$27m^4\gamma_{\pm}^4$
1—3	$K_3[Fe(CN)_6]$	$(\gamma_1^3\gamma_2)^{1/4}$	$27^{1/4}\cdot m$	$27m^4\gamma_{\pm}^4$
4—1	$Th(NO_3)_4$	$(\gamma_1\gamma_2^4)^{1/5}$	$256^{1/5}\cdot m$	$256m^5\gamma_{\pm}^5$
1—4	$K_4[Fe(CN)_6]$	$(\gamma_1^4\gamma_2)^{1/5}$	$256^{1/5}\cdot m$	$256m^5\gamma_{\pm}^5$
3—2	$Al_2(SO_4)_3$	$(\gamma_1^2\gamma_2^3)^{1/5}$	$108^{1/5}\cdot m$	$108m^5\gamma_{\pm}^5$

Заўвага: ν_1 — лік катыёнаў; ν_2 — лік аніёнаў; $\nu=\nu_1+\nu_2$ — агульны лік катыёнаў і аніёнаў. Індэксы 1,2 належаць катыёну і аніёну адпаведна.

XXVI. ПАТЭНЦЫЯЛ ІАНІЗАЦЫІ І РОДНАСЦЬ ДА ЭЛЕКТРОНА НЕКАТОРЫХ МАЛЕКУЛ І РАДЫКАЛАЎ

Малекула або радыкал	Патэнцыял іанізацыі		Роднасць да электрона	
	$I\cdot10^{-5}$, Дж/моль	I, эВ	$I_0^-\cdot10^{-5}$, Дж/моль	I_0^-, эВ
BF_3	15,0±0,5	15,5±0,5	−2,09	−2,17
Br_2	10,18±0,02	10,55±0,02	−2,5	−2,6
CH	10,74±0,21	11,12±0,22	−1,59	−1,65
CH_2	11,41±0,05	11,82±0,05	0,92	0,95
CH_3	9,51±0,02	9,86±0,02	−1,04	−1,08
CH_4	12,54±0,01	12,99±0,01	—	—
C_2H_2	11,00±0,03	11,40±0,03	—	—
C_2H_4	10,14±0,11	10,51±0,11	1,75	1,81
C_2H_6	11,24	11,65	—	—
C_6H_6	8,92±0,01	9,24±0,01	0,52	0,54
CCl_3	8,47±0,05	8,78±0,05	−2,03	−2,10
CCl_4	11,07±0,01	11,47±0,01	—	—
CO	13,52±0,01	14,01±0,01	—	—
CO_2	13,31±0,01	13,79±0,01	(−3,7)	(−3,8)
CN	14,60	15,13	−3,7	−3,7
CS_2	9,73±0,01	10,08±0,01	—	—
Cl_2	11,08±0,01	11,48±0,01	−1,64	−1,70
F_2	15,28±0,05	15,83±0,05	—	—

Малекула або радыкал	Патэнцыял іанізацыі		Роднасць да электрона	
	$I \cdot 10^{-5}$, Дж/моль	I, эВ	$I_0^- \cdot 10^{-5}$, Дж/моль	I_0^-, эВ
H_2	14,90±0,03	15,44±0,03	0,69	0,72
HBr	11,21±0,01	11,62±0,01	—	—
HCl	12,29±0,01	12,74±0,01	—	—
HI	10,07±0,04	10,44±0,04	—	—
H_2O	12,16±0,01	12,60±0,01	−0,87	−0,9
H_2O_2	10,54±0,05	10,92±0,05	—	—
H_2S	10,09±0,01	10,46±0,01	—	—
I_2	9,02±0,03	9,35±0,03	−2,32	−2,4
N_2	15,03±0,02	15,58±0,02	—	—
NH_2	11,0±0,1	11,4±0,1	−1,17	−1,21
NH_3	10,04±0,02	10,40±0,02	—	—
NO	8,93±0,02	9,25±0,02	0	0
N_2O	12,45±0,01	12,90±0,01	—	—
NO_2	9,56	9,91	−1,56	−1,62
NO_3	—	—	−3,74	−3,88
O_2	11,66±0,01	12,08±0,01	−0,84	−0,87
O_3	11,3	11,7	−2,79	−2,89
OH	12,7±0,1	13,18±0,1	−2,08	−2,16
P_2	11,4±0,5	11,8±0,5	—	—
S_2	8,0±0,2	8,3±0,2	—	—
SH	—	—	−2,51	−2,60
SO	—	—	−(1,06 ÷ ÷ 1,74)	−(1,1 ÷ 1,8)
SO_2	11,91±0,02	12,34±0,02	−(1,06 ÷ ÷ 2,7)	−(1,1 ÷ 2,8)
SiH_4	11,8±0,3	12,2±0,3	—	—
SiO_2	11,3±0,5	11,7±0,5	—	—

XXVII. РАДЫУСЫ НЕКАТОРЫХ ШМАТАТАМНЫХ ІОНАЎ У РАСТВОРАХ

Для пераразліку значэнняў радыусаў у метры трэба таблічную велічыню памножыць на 10^{-10}.

Зорачкай пазначаны тэрмахімічныя радыусы, разлічаныя са спалучэння тэрмахімічнага цыкла і ўраўнення Капусцінскага для энергіі крышталічнай рашоткі.

Іон	Радыус	Іон	Радыус	Іон	Радыус
H_3O^+	1,35	MnO_4^-	2,40*	SCN^-	1,95
CN^-	1,92	NH_4^+	1,43	SH^-	2,00
ClO_4^-	2,36	NO_3^-	1,89	SO_4^{2-}	2,30
$HCOO^-$	1,58*	OH^-	1,53		

XXVIII. МАГНІТНЫ МОМАНТ МАЛЕКУЛ μ_B (У МАГНЕТОНАХ БОРА)

Малекула	Тэрм	μ_B	Малекула	Тэрм	μ_B
O_2	$^3\Sigma_1$	$\sqrt{8}$	NO_2	$^2\Sigma_{1/2}$	3
S_2	$^3\Sigma_1$	$\sqrt{8}$	NO	—	1,837

XXIX. АТАМНАЯ МАГНІТНАЯ ЎСПРЫМАЛЬНАСЦЬ

Магнітная ўспрымальнасць χ_A выражана ў $см^3/моль \cdot 10^6$. Для пераразліку ў $м^3/моль$ трэба таблічныя значэнні памножыць на 10^{-6}.

Прыклад. Магнітная ўспрымальнасць серабра.

$$\chi = -31 \cdot 10^{-6}\ см^3/моль,\ або\ -31 \cdot 10^{-12}\ м^3/моль$$

Атам	χ_A	Атам	χ_A	Атам	χ_A
Ag	−31	I	−44,6	Na	−9,2
Al	−13	K	−18,5	O у спіртах, эфірах	−4,61
Br	−30,6	Li	−4,2	O ў C=O	+1,73
C	−6,0	Mg	−10	O карбаксільны	−3,36
Ca	−15,9	N у адкрытых ланцугах	−5,57	P	−26,3
Cl	−20,1	N у цыклах	−4,61	S	−15,0
F	−11,5	N у дыамінах		Zn	−13,5
H	−2,93	N у дыамінах	−1,54		
Hg^{2+}	−33,0	N у імінах	−2,11		

XXX. ЯДЗЕРНЫ МАГНІТНЫ РЭЗАНАНС (ЯМР) І НЕКАТОРЫЯ ЎЛАСЦІВАСЦІ ЯДЗЕР

Элемент (ізатоп), часціца	Частата ЯМР для поля $\cdot 10^4$ Гс (МГц)	Адносная адчувальнасць для роўнага ліку ядзер		Магнітны момант μ (у адзінках ядзернага магнетона)	Спін	Электрычны квадрупольны момант $\cdot 10^{-24}$, $см^2$
		пры пастаянным полі	пры пастаяннай частаце			
e^-	27,994	$2,85 \cdot 10^8$	658	−1836	1/2	—
n^1	29,165	0,322	0,685	−1,913	1/2	—
H^1	42,577	1,000	1,000	2,79270	1/2	—
H^2	6,536	$9,64 \cdot 10^{-3}$	0,409	0,85738	1	$2,77 \cdot 10^{-3}$
H^3	45,414	1,21	1,07	2,9788	1/2	—
Li^6	6,265	$8,51 \cdot 10^{-3}$	0,392	0,82191	1	$4,6 \cdot 10^{-4}$
Be^9	5,983	$1,39 \cdot 10^{-2}$	0,703	−1,1774	3/2	$2,0 \cdot 10^{-2}$
B^{11}	13,660	0,165	1,60	2,6880	3/2	$3,55 \cdot 10^{-2}$
C^{13}	10,705	$1,59 \cdot 10^{-2}$	0,251	0,70216	1/2	—
N^{14}	3,076	$1,01 \cdot 10^{-3}$	0,193	0,40357	1	$2 \cdot 10^{-2}$
O^{17}	5,772	$2,91 \cdot 10^{-2}$	1,58	−1,8930	5/2	$-4 \cdot 10^{-3}$

Элемент (ізатоп), часціца	Частата ЯМР для поля · 10^4 Гс (МГц)	Адносная адчувальнасць для роўнага ліку ядзер		Магнітны момант μ (у адзінках ядзернага магнетона)	Спін	Электрычны квадрупольны момант · 10^{-24}, $см^2$
		пры пастаянным полі	пры пастаяннай частаце			
F^{19}	40,055	0,834	0,941	2,6273	1/2	—
Na^{23}	11,262	$9,27 \cdot 10^{-2}$	1,32	2,2161	3/2	0,1
Mg^{25}	2,606	$2,68 \cdot 10^{-2}$	0,714	—0,85471	5/2	—
Al^{27}	11,094	0,207	3,04	3,6385	5/2	0,149
Si^{29}	8,460	$7,85 \cdot 10^{-2}$	0,199	—0,55477	1/2	—
P^{31}	17,235	$6,64 \cdot 10^{-2}$	0,405	1,1305	1/2	—
S^{33}	3,266	$2,26 \cdot 10^{-3}$	0,384	0,64274	3/2	$-6,4 \cdot 10^{-2}$
Cl^{37}	3,472	$2,72 \cdot 10^{-3}$	0,408	0,68329	3/2	$-6,21 \cdot 10^{-2}$
K^{39}	1,987	$5,08 \cdot 10^{-4}$	0,233	0,39094	3/2	—
Ca^{43}	2,865	$6,39 \cdot 10^{-2}$	1,41	—1,3153	7/2	—
Sc^{45}	2,400	0,301	5,10	4,7491	7/2	—
Ti^{47}	10,553	$2,10 \cdot 10^{-3}$	0,659	—0,78712	5/2	—
V^{50}	4,245	$5,53 \cdot 10^{-2}$	5,58	3,3413	6	—
Cr^{53}	2,406	$1,0 \cdot 10^{-4}$	0,29	—0,4735	3/2	—
Mn^{55}	10,553	—	2,89	3,4610	5/2	0,5
Fe^{57}	—	0,178	—	0,05	—	—
Co^{59}	10,103	0,281	4,83	$\geqslant$4,6388	7/2	0,5
Ni^{61}	—	—	—	0,25	—	—
Cu^{63}	11,285	$9,38 \cdot 10^{-2}$	1,33	2,2206	3/2	—0,15
Zn^{67}	2,635	$2,86 \cdot 10^{-3}$	0,730	0,8735	5/2	—
Ga^{69}	10,218	$6,93 \cdot 10^{-2}$	1,201	2,0108	3/2	0,2318
Ge^{73}	1,485	$1,40 \cdot 10^{-3}$	1,15	—0,8768	9/2	—0,2
As^{75}	7,292	$2,51 \cdot 10^{-2}$	0,856	1,4349	3/2	0,3
Se^{77}	8,131	$6,97 \cdot 10^{-3}$	0,191	0,5333	1/2	—
Br^{79}	10,667	$7,86 \cdot 10^{-2}$	1,26	2,0990	3/2	0,33

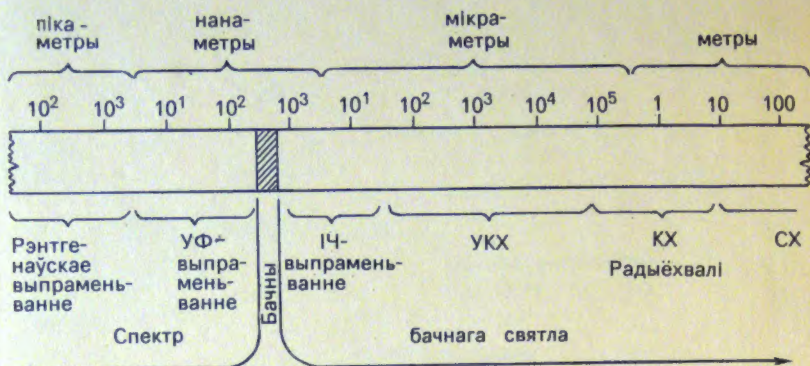
XXXI. МНОЖНІКІ І ПРЫСТАЎКІ ДЛЯ ЎТВАРЭННЯ ДЗЕСЯЦІЧНЫХ КРАТНЫХ І ДОЛЬНЫХ АДЗІНАК

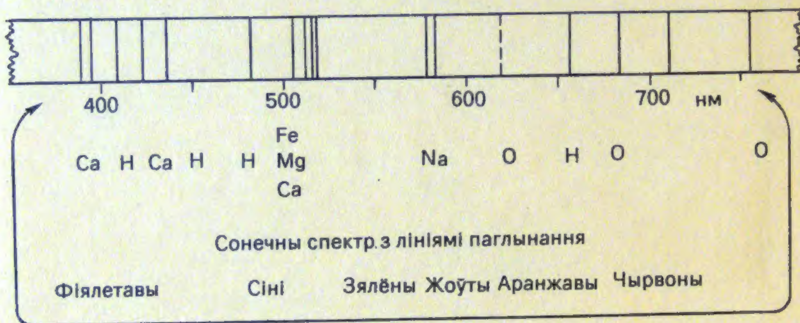
Множнік	Найменне	Абазначэнне	Множнік	Найменне	Абазначэнне
10^{18}	экса	Э (E)	10^{-1}	дэцы	д (d)
10^{15}	пэта	П (P)	10^{-2}	санты	с (c)
10^{12}	тэра	Т (T)	10^{-3}	мілі	м (m)
10^{9}	гіга	Г (G)	10^{-6}	мікра	мк (μ)
10^{6}	мега	М (M)	10^{-9}	нана	н (n)
10^{3}	кіла	К (k)	10^{-12}	піка	п (p)
10^{2}	гекта	г (h)	10^{-15}	фета	ф (f)
10^{1}	дэка	да (da)	10^{-18}	ата	а (a)

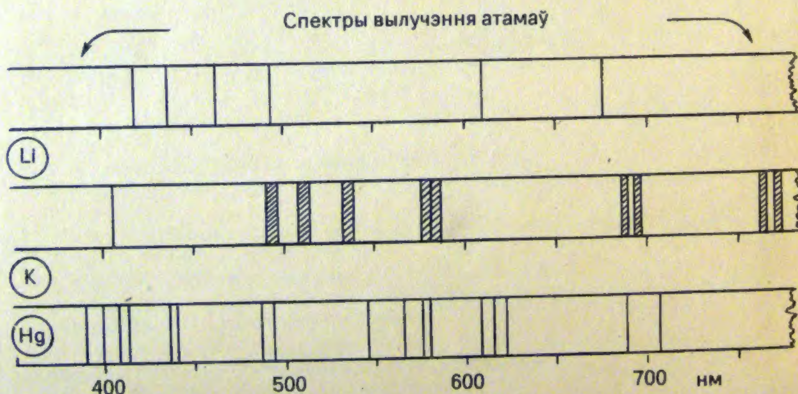
ЛІТАРАТУРА

Ахметов Н. С. Общая и неорганическая химия. М., 1981.
Барнард А. Теоретические основы неорганической химии. М., 1968.
Введение в общую химию / Под ред. Г. П. Лучинского. М., 1980.
Дей М., Селбин Д. Теоретическая неорганическая химия. М., 1977.
Жарский И. М., Новиков Г. И. Физические методы исследования в неорганической химии. М., 1988.
Зайцев О. С. Химическая термодинамика к курсу общей химии. М., 1973.
Карапетьянц М. Х. Введение в теорию химических процессов. М., 1970.
Карапетьянц М. Х., Дракин С. И. Строение вещества. М., 1970.
Карапетьянц М. Х., Дракин С. И. Общая и неорганическая химия. М., 1981.
Коттон Ф., Уилкинсон Дж. Современная неорганическая химия. М., 1970.
Краснов К. С. Молекулы и химическая связь. М., 1977.
Курс общей химии / Под ред. Н. В. Коровина. М., 1981.
Некрасов Б. В. Основы общей химии. М., 1965—1970. Т. 1—3.
Новиков Г. И. Основы общей химии. М., 1988.
Полинг Л. Общая химия. М., 1968.
Реми Г. Курс неорганической химии. М., 1963—1966. Т. 1,2.
Угай Я. А. Общая химия. М., 1977.
Шиманович И. М., Павлович М. Л., Тикавый В. Ф., Малашко П. М. Общая химия в формулах, определениях, схемах. Минск, 1987.
Щукарев С. А. Неорганическая химия. М., 1970—1974. Т. 1,2.
Яцимирский К. Б., Яцимирский В. К. Химическая связь. Киев, 1975.

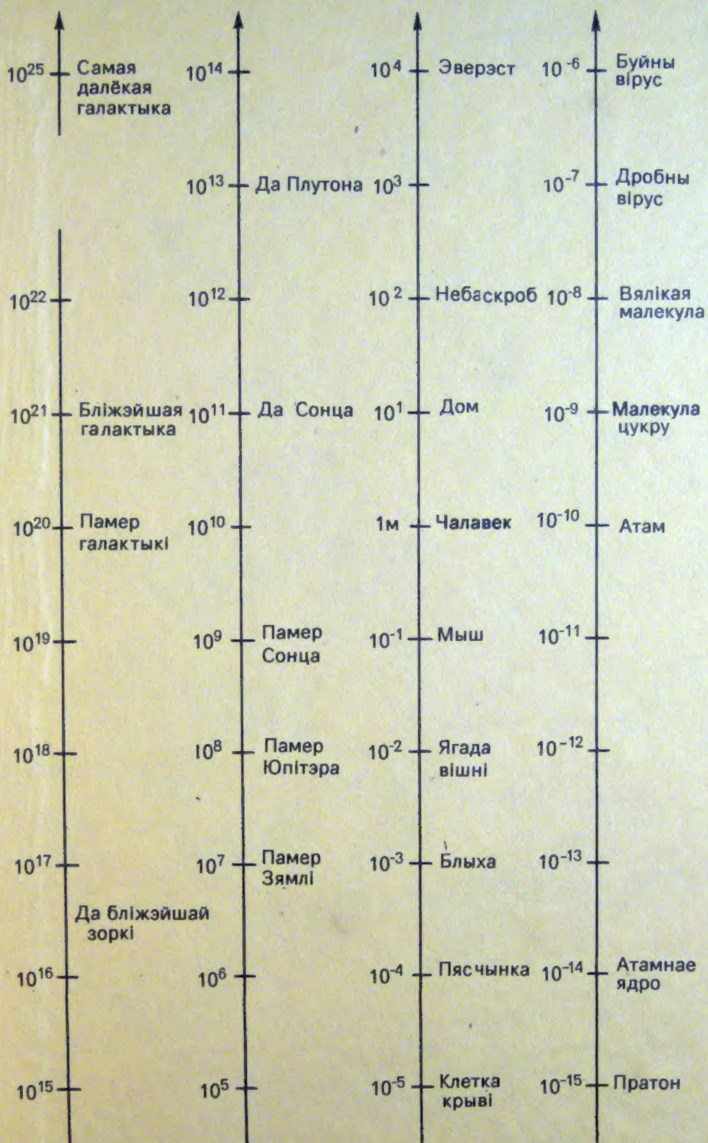
ЗМЕСТ







Спектры вылучэння і паглынання



Параўнальныя памеры (у метрах) рэчыўных аб'ектаў Сусвету